



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y
Geográfica
Unidad de Posgrado

**Estudio de la deformación por tracción de los
nanocables de cobre, oro y plata: influencia de la
orientación y velocidad de deformación**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Ingeniería Metalúrgica
con mención en Metalurgia de Transformación y Ciencia de los
Materiales

AUTOR

Victor Augusto VEGA GUILLÉN

ASESOR

Dr. Justo Alcides ROJAS TAPIA

Lima, Perú

2020



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Vega, V. (2020). *Estudio de la deformación por tracción de los nanocables de cobre, oro y plata: influencia de la orientación y velocidad de deformación*. Tesis para optar el grado de Magíster en Ingeniería Metalúrgica con mención en Metalurgia de Transformación y Ciencia de los Materiales. Unidad de Posgrado, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

HOJA DE METADATOS COMPLEMENTARIOS

Código ORCID del autor	"000-0001-9877-3316"
DNI o pasaporte del autor	N° 09176396
Código ORCID del asesor	"0000-0002-9695-5746"
DNI o pasaporte del asesor	N° 06766048
Grupo de investigación	GMCAN
Agencia financiadora	Perú CSI CON-CON 121301061
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación	Lima. Coordenadas geográficas (obligatorio). -12.057330,-77.083121
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2012 – 2019
Disciplinas OCDE	Nano – materiales http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.10.01 Ingeniería de materiales http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.05.01



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA, METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA
UNIDAD DE POSGRADO

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

SUSTENTACIÓN PÚBLICA

En la Universidad Nacional Mayor de San Marcos - Lima, a los veinte días del mes de noviembre del año dos mil veinte, siendo las once horas, se reúnen los suscritos Miembros del Jurado Examinador de Tesis, nombrado mediante Dictamen N° 000089-2020-UPG-VDIP-FIGMMG/UNMSM del 05 de noviembre del 2020, con la finalidad de evaluar la sustentación virtual a la amparo de la Directiva de la UNMSM aprobada con Resolución Rectoral N° 01357-R-20 de la siguiente tesis:

TÍTULO

**«ESTUDIO DE LA DEFORMACIÓN POR TRACCIÓN DE LOS NANOCABLES DE COBRE, ORO Y PLATA:
INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN Y VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN»**

Presentada por el Bach. **VICTOR AUGUSTO VEGA GUILLÉN**, para optar el **GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER** en **INGENIERÍA METALÚRGICA** con mención en **METALURGIA DE TRANSFORMACIÓN Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**.

El Secretario del Jurado Examinador de la Tesis, analiza el expediente N° 08334/FIGMMG/2012 de fecha 08 de noviembre del 2012, en el marco legal y Estatutario de la Ley Universitaria, acreditando que tiene todos los documentos y que cumplió con las etapas del trámite según el «Reglamento General de Estudios de Posgrado», aprobado con Resolución Rectoral N° 04790-R-18 del 08 de agosto del 2018.

Luego de la Sustentación, se procede con la calificación de la Tesis, de acuerdo al procedimiento respectivo y se registra en el acta correspondiente de conformidad al Art. 100 del precitado Reglamento, correspondiéndole al graduando la siguiente calificación:

MUY BUENO (18)

Habiendo sido aprobada la sustentación virtual de la Tesis, el Presidente recomienda a la Facultad se le otorgue el **GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER** en **INGENIERÍA METALÚRGICA** con mención en **METALURGIA DE TRANSFORMACIÓN Y CIENCIA DE LOS MATERIALES** al Bach. **VICTOR AUGUSTO VEGA GUILLÉN**.

Siendo las 12:00 horas, se dio por concluido al acto académico.

DR. VIDAL SIXTO ARAMBURÚ ROJAS
Presidente

MG. PABLO ANTONIO NUÑEZ JARA
Secretario

MG. EUSEBIO NELSON DIONICIO PADILLA
Miembro

DR. JUSTO ALCIDES ROJAS TAPIA
Asesor

Dedicatoria

A la memoria de mis padres Victor y Soledad

Agradecimientos

A mi asesor Dr. Justo Rojas Tapia, de la Facultad de Ciencias Físicas, por su orientación y paciencia. Gracias a su disposición de compartir su conocimiento y experiencia de la ciencia con visión de futuro fue posible plasmar este proyecto, por lo que siempre estaré agradecido.

Resumen

Recientemente, con el rápido avance de la nanociencia y la nanotecnología, los nanocables metálicos han recibido atención adicional entre los investigadores debido a sus propiedades únicas tales como mecánicas, eléctricas, ópticas así como por sus potenciales aplicaciones en diferentes campos de la ciencia y tecnología. Los NCs tienen muchos comportamientos únicos que no se ven en los materiales a granel, cuyas propiedades y funcionalidades del material tienden a diferir cuando sus dimensiones se reducen al tamaño nanométrico. Debido a las dificultades experimentales en el estudio de las propiedades mecánicas de los nanocables y la necesidad de comprender mejor los mecanismos de deformación plástica, la simulación numérica es de mucha utilidad e importancia.

El objetivo principal del estudio fue caracterizar los nanocables de Cu, Ag y Au. Las simulaciones se realizaron mediante el método de dinámica molecular usando los potenciales de interacción de tipo EAM para evaluar las propiedades mecánicas y los mecanismos de deformación de diferentes nanocables bajo carga de tracción uniaxial. La caracterización estructural detallada de los nanocables se llevó a cabo mediante el uso de diferentes parámetros, tales como la energía potencial, la técnica de análisis de vecinos comunes, el parámetro de centro de simetría y la función de distribución radial. Se analiza el efecto de la morfología, velocidad de deformación, temperatura y orientación cristalográfica, sobre el Módulo de Young y el límite elástico de los nanocables. En relación al efecto de la morfología y tamaño de los nanocables, la orientación conjuntamente con la forma de la sección transversal definen la respuesta mecánica. Los nanocables de sección transversal cuadrada, seguida de la sección circular son las que mejores propiedades mecánicas presentan. Se ha encontrado en la deformación por tracción que el Módulo de Young es relativamente insensible a la velocidad de deformación, mientras que el límite elástico experimenta un incremento relativamente pequeño. Se ha cuantificado la pérdida de las principales características mecánicas de los nanocables con el aumento de la temperatura. Se ha observado que los nanocables presentan mayor tenacidad y simultáneamente mayor fra-

gilidad cuando la tensión de tracción es aplicada paralela al eje del nanocable en dirección $\langle 111 \rangle$. A temperaturas mayores que 100 K se observa la pseudoelasticidad en la región plástica.

La deformación plástica siempre se inicia con la emisión de dislocaciones de la superficie, propagación de las mismas hacia el interior de los nanocables, formación de fallas de apilamiento. Durante la deformación plástica se forman diferentes sistemas de deslizamiento, principalmente en la combinación del sistema de planos cristalográficos $\{111\}$. Finalmente la deformación induce en los nanocables transformaciones estructurales locales, un hecho escasamente reportado en la literatura. Como regla en las primeras etapas una parte de la fase FCC se transforma en BCC y luego la fase BCC en HCP

Abstract

Recently, with the fast advancement of nanoscience and nanotechnology, metallic nanowires have received additional attention among researchers due to their unique properties such as mechanical, electrical, optical as well as their potential applications in different fields of science and technology. Nanowires have many unique behaviors that are not seen in bulk materials which material properties and functionalities of the bulk tend to differ when its dimensions are reduced down to nano-sized. Due to the experimental difficulties in the study of the mechanical properties of the MNs and the need to better understand the mechanisms of plastic deformation, numerical simulation is very useful and important.

The primary aim of this study was to characterize Cu, Ag and Au NWs. Molecular dynamics simulations using embedded atom method (EAM) were utilized to assess the mechanical properties and deformation mechanisms of different nanowires under uniaxial tensile loading. The detailed structural characterization of the nanowires was carried out through the use of different parameters such as the potential energy, common neighbour analysis method, centro - symmetry parameters and the radial distribution function. Effect of wire diameters and morphology , temperatures, orientation on the Young's modulus and yield strength of Ag, Cu, and Au nanowires are discussed.

In relation to the effect of the morphology and size of the nanowires, the orientation together with the shape of the cross section define the mechanical response. The nanowires of square cross section, followed by the circular section, are those with the best mechanical properties. It has been found from the tensile deformation that Young's modulus is insensitive to strain rate, whereas the yield strength shown undergo a small increment. The loss of the main mechanical characteristics of the nanowires with the increase in temperature has been quantified and discussed. It has been observed that the nanowires present greater tenacity and simultaneously greater fragility when the tension of traction is applied parallel to the axis of the nanowire in the direction $\langle 111 \rangle$. At temperatures greater than 100 K pseudo-elasticity is observed in the plastic region. The plastic deformation always begins with

the emission of dislocations of the surface, propagation of the same towards the interior of the nanowires, formation of stacking faults. During the plastic deformation different sliding systems are formed, mainly in the combination of the planar system $\{111\}$. Finally, the deformation induces local structural transformations in the nanowires, a fact scarcely reported in the literature. As a rule in the early stages part of the FCC phase is transformed into BCC and then the BCC phase into HCP.

Índice general

Resumen	II
Abstract	IV
Palabras claves	XII
Abreviaturas	XIII
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Nano partículas y Nanomateriales	2
1.2.1. Nano cables y Nano mecánica	4
1.3. Antecedentes de la Investigación	5
1.4. Formulación del Problema	9
1.4.1. Justificación de la Investigación	10
1.4.2. Hipótesis	11
1.5. Objetivos	11
1.5.1. Objetivo General	11
1.5.2. Objetivos Específicos	12
2. Metodología de la simulación atomística	13
2.1. Método de Dinámica molecular	13
2.2. Potencial de Interacción	15
2.2.1. Potencial de interacción de tipo EAM	15
2.3. Algoritmo de integración numérica.	17
2.4. Magnitudes termodinámicas a calcular	18
2.4.1. Tipos de simulaciones NVE y NVT	18
2.5. Limitaciones de DM	19
2.5.1. Paso de tiempo	19
2.5.2. Condiciones de frontera	20

3. Modelo y detalles de simulación	23
3.1. Paquete de simulación LAMMPS	23
3.1.1. Archivos de control	24
3.2. Preparación de los nanocables	25
3.2.1. Parámetros de simulación	27
3.3. Herramientas de análisis estructural	28
3.3.1. Función de distribución radial $g(r)$	29
3.3.2. Técnica de análisis de vecinos comunes	29
3.3.3. Parámetro de centro de simetría PCS	31
4. Resultados y discusión	32
4.1. Consideraciones previas	32
4.2. Comportamiento general	33
4.2.1. Cálculo del Módulo de elasticidad	36
4.3. Efecto del tamaño y morfología	37
4.4. Efecto de la velocidad de deformación	40
4.5. Efecto de la temperatura	43
4.6. Efecto de la orientación	44
4.7. Mecanismos de deformación	45
5. Conclusiones y trabajos futuros	53
5.1. Conclusiones	53
5.2. Recomendaciones y trabajos futuros	54
Bibliografía	55
A. Ejemplo de script LAMMPS	62

Índice de figuras

1.1. Variedad de morfologías de nanoestructuras: a) nanopartículas, b-c) nanovarillas, d-e) nanocables, f) nanotubos. Figuras tomados de [A.G. Sofiah, 2018]	3
1.2. Propiedades de nanopartículas: a) variación del color de las nanovarillas como función de la razón longitud/diámetro, b) variación del color de nanopartículas de tipo core-shell al variar el espesor de la capa externa, c) nanocajas de oro, d) variación de la temperatura de fusión T_m de las nanopartículas de oro de diferentes tamaños. [Erik C. Dreaden, 2012]	4
1.3. Ejemplos que ilustran las posibles aplicaciones de las nanocables: a) como elementos en celdas solares, b) como sensores. [Ji, 2007]	5
1.4. Estudio experimental del proceso de fractura del nanocable de oro ultradelgado [Yang Lu, 2011]	6
2.1. Esquema bidimensional de las condiciones de frontera periódica: a) réplicas de la caja central y el movimiento de los átomos por las fronteras, b) el radio de acción de cada átomo	19
2.2. Esquema para ilustrar la diferencia en el entorno de enlaces de los átomos en las cercanías de la superficie y en la parte interna (color azul). Notar que solo se presenta una capa del plano (111) en los cristales FCC	20
2.3. Esquema simplificado del algoritmo de DM	21
3.1. Esquema de las diferentes morfologías y secciones transversales de los NCs para el caso particular de dimensiones $6a \times 6a \times 30a$. a) sección cuadrada, b) sección circular, c) sección hexagonal, en d),e) y f) se muestran las diferentes morfologías de las superficies laterales. Los átomos están coloreados de acuerdo a la energía potencial.	26

3.2. Función de distribución radial $g(r)$. a) - esquema ilustrativa, b) Comportamiento de la función de distribución radial a diferentes temperaturas.	28
3.3. (a) Ilustración de la técnica de Honeycutt-Andersen para el análisis en las estructuras FCC,BCC y HCP. a) La simetría o estructura FCC se caracteriza mediante (1421)- el par ij tiene 4 vecinos comunes los cuales forman 2 enlaces; b), c) corresponden a la estructura BCC y HCP, respectivamente. e) átomos coloreados de acuerdo a los valores del CNA.	30
4.1. Variación de la energía potencial del oro , plata y cobre como función de la distancia interatómica a temperatura 300 K. . .	33
4.2. Comportamiento general de las propiedades mecánicas de un material bulk a) y de su contraparte a nanoescala del mismo material.	34
4.3. Variación de la curva tensión-deformación del nanocable de <i>Ag</i> calculadas a temperatura de 100 K. En la gráfica interna se muestra la región elástica ampliada juntamente con la curva de regresión ajustada.	35
4.4. Curvas tensión - deformación de los elementos a) - Cu, b) - Ag y c) Au con secciones transversales en forma cuadrada, circular y hexagonal. Las secciones transversales de los NCs tiene las siguientes dimensiones; lado = $6a$ para la cuadrada, radio = $6a$ para la circular y $l = 8a$ para la hexagonal.	37
4.5. Variación de las curvas tensión-deformación de los nanocables de <i>Ag</i> de sección cuadrada calculadas a temperatura de 100 K, con velocidad de deformación $1 \times 10^9 s^{-1}$ y la tensión aplicada en dirección [001]. Las diferentes curvas corresponden a diferentes tamaños de la sección transversal.	38
4.6. Variación de las curvas tensión-deformación de los nanocables de <i>Cu</i> de sección cuadrada calculadas a temperatura de 0.1 K, con diferentes velocidades de deformación y la tensión aplicada en dirección [001].	40
4.7. Curvas tensión-deformación de los NCs de Cu deformados en dirección [001] correspondientes a diferentes temperaturas. . .	41
4.8. NCs de Cu deformados a diferentes temperaturas; a) Variación del Módulo de Young con la temperatura, b) Límite elástico como función de la temperatura.	42
4.9. Variación de las curvas tensión-deformación de los nanocables de <i>Ag</i> de sección circular a temperatura de 100 K, correspondientes a tres diferentes orientaciones del eje axial.	44

4.10. Esquema ilustrativo de los mecanismos de deformación y dislocaciones parciales	45
4.11. Energía de falla de apilamiento en Cu.	47
4.12. Nanocables de Cu ₁₂ a orientados en [001] a temperatura 100 K:(a) Curva tensión - deformación y (b)-(e) configuraciones atómicas correspondientes a diferentes grados de deformación. Los átomos están coloreados de acuerdo al PCS.	47
4.13. Curvas tensión-deformación y sus respectivas configuraciones atómicas durante la deformación de los NCs de Cu en dirección [111] a temperatura de 100 K: a) $\epsilon = 0$,b) $\epsilon = 0.065$,c) $\epsilon = 0.072$, d) $\epsilon = 1.132$, e) código de colores del CSP	48
4.14. Deformación de los NCs de Cu ₆ a a temperatura 100 K. a) Curva tensión - deformación, b) Variación de la abundancia de pares, c) Configuraciones atómicas.	49
4.15. Variación de la función de distribución radial durante la deformación de los NCs de Cu correspondientes a diferentes grados de deformación.	51

Índice de cuadros

2.1. Valores de los parámetros ajustables de los elementos: constante de la red en equilibrio, energía de sublimación, modulo de elasticidad, constantes elásticas y la energía de formación de una vacancia [S. M. Foiles and Daw, 1986]	16
3.1. Dimensiones de los NCs de Au de sección transversal cuadrada y con eje axial paralelo a la orientación [001]	27
4.1. Valores de la tensión máxima T_m (GPa) y el Módulo de elasticidad E (GPa) de los NCs de Cu y Ag de orientación [001] de sección cuadrada, calculados a temperatura $T = 100$ K y velocidad de deformación $1 \times 10^9 s^{-1}$	39

Palabras claves

Propiedades mecánicas
Tensor de tensiones
Módulo de Young
Módulo de elasticidad
Límite elástico
Límite de fluencia
Tenacidad
Fragilidad
Ductilidad
Fractura
Deformación
Dinámica Molecular
Nanomateriales
Nanocables de Cu, Ag y Au
Energía potencial
Algoritmo de Verlet
Potencial EAM
Dislocación parcial
CNA
Transformación de fases

Abreviaturas

AFM	Microscopía de fuerza atómica
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
CVD	Deposición química de vapor
NP	Nanopartícula
NC	Nanocable
DM	Dinámica Molecular
EAM	Embedded Atom Method
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
NPT	Colectividad con procesos isobárico-isotérmico
NVT	Colectividad con procesos isocórico-isotérmico
OVITO	Open Visualization Tool
FCC	Cúbica centrada en las caras
BCC	Cúbica centrada en el cuerpo
HCP	Hexagonal compacta
CNA	Análisis de vecinos comunes
CSP	Parámetro de centro de simetría
RDF	Función de distribución radial
nm	nanómetro
GPa	Giga Pascal
eV	electrón voltio
eV/atomo	electrón voltio por átomo

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se describe la motivación del trabajo, una introducción acerca de los nanomateriales y su importancia para la ciencia de materiales, antecedentes o trabajos previos realizados que tienen cierta relación con el tema de la tesis. Así mismo se formulan la justificación y objetivos del trabajo.

1.1. Motivación

Los metales en la actualidad ocupan un lugar expectante en el desarrollo económico social y cultural de los países ^{1, 2}. En especial el oro, la plata y el cobre, metales referentes de nuestro país, y que presentan una variedad de propiedades macroscópicas, entre ellas las más importantes; una alta conductividad térmica y eléctrica, son muy maleables, dúctiles y buena reflectividad óptica [Zhan, 2013].

Por otro lado, con el apogeo de la nanotecnología y la investigación acerca de los metales ha tenido un nuevo impulso. Desde la década de los sesenta, la idea de que se puedan manipular la materia a escala atómica, inicialmente lanzada por R. Feynman en su famoso discurso ³, y desarrollado por muchos otros han conducido a una carrera vertiginosa por desarrollar nuevas tecnologías llamada nanotecnología [Noboru Takeuchi, 2014, Reverter, 2013, Williams, 2000, Serena, 2010].

Si la tecnología es la capacidad de usar el conocimiento científico para un propósito concreto, como construir una herramienta o aparato que tenga

¹CONCYTEC, Política Nacional para el desarrollo de la ciencia, tecnología e innovación tecnológica, 2016

²Gerencia de Políticas y Análisis Económico - GPAE, Osinergmin, Reporte de Análisis Económico Sectorial Minería, 2016

³there is plenty of room at the bottom

una utilidad determinada, la *nanotecnología* es la ciencia, ingeniería y la tecnología realizado a escala *nano*, de manipular y controlar la materia a nivel atómico y molecular, es decir es la capacidad de crear nuevos materiales estructurales, dispositivos funcionales y máquinas en el orden de la escala que abarca desde 1 hasta 100 nm. Un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro, es decir $1\text{nm} = 0.000000001\text{ m}$ o en forma compacta $1\text{nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$.

La nanotecnología es una área por naturaleza interdisciplinaria, que involucra las disciplinas de ingeniería, química, ciencia de materiales, informática y las ciencias físicas y biológicas [Tiwari et al., 2015]. La razón por la cual las *nanopartículas* (NPs) y *nanomateriales* son tan importantes es debido, en gran parte, a su tamaño y morfología por lo que exhiben propiedades sorprendentes como físicas, químicas y biológicas [Her et al., 2015]. Cambios importantes en el comportamiento de la materia son causados por la modificación de las características que acarrearán la disminución del tamaño, además de la aparición de fenómenos totalmente nuevos. Por ejemplo, las NPs de oro presentan diferentes colores dependiendo de su tamaño, la temperatura de fusión de las NPs de Ag y otros metales son fuertemente dependientes de su tamaño y son considerablemente más bajas que la de su contraparte macroscópica.

Aunque aún no ha sido posible explicar definitivamente a qué se deben las excepcionales propiedades de las NPs, las investigaciones apuntan a que estas propiedades son influenciadas principalmente por la alta razón del número de átomos en la superficie sobre el número de átomos en el volumen, la cual es insignificante en los sólidos macroscópicos y alta en los nanosistemas. Usando la estructura y el tamaño a nano escala como variables físicas modificables es posible incrementar las funcionalidades de los materiales conocidos. Las modificaciones y arreglos que puedan hacerse a NPs solas o en conjunto con otros materiales, amplía aún más los límites de la nanotecnología. Estos son los llamados nuevos nano materiales, *nanocompositos* y materiales *nanoestructurados*.

1.2. Nano partículas y Nanomateriales

Una nano partícula se define como la unidad más pequeña que aún puede comportarse como una unidad completa en términos de propiedades y transporte. Un material o sistema se considera como nanopartícula (NP) cuando por lo menos en una de sus dimensiones su tamaño es menor que 100 nm [Alonso, 2005]. Ejemplos de NP son los clusters, puntos cuánticos, nanocristales, nanoalambres, nanocables (NCs), nanotubos, ensamblajes y superredes

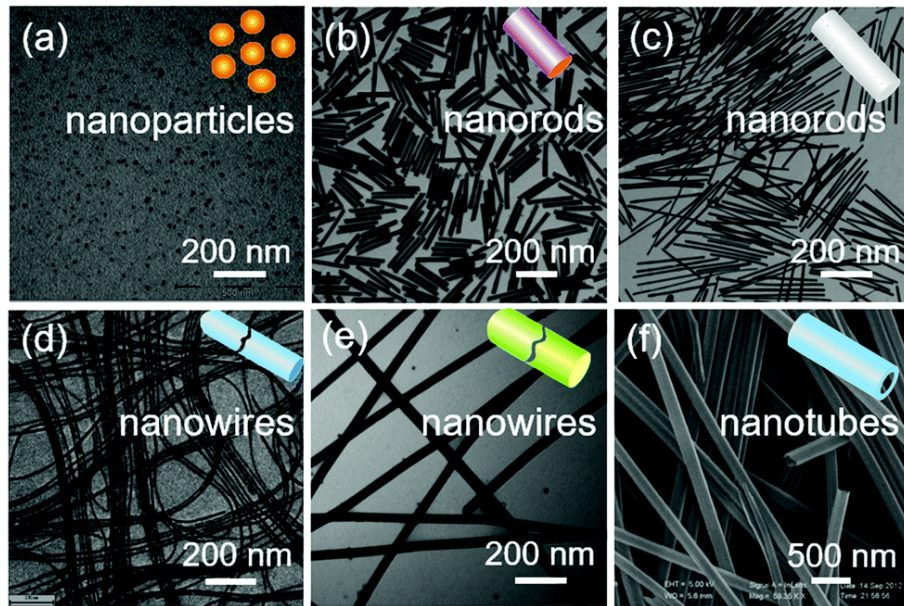


Figura 1.1: Variedad de morfologías de nanoestructuras: a) nanopartículas, b-c) nanovarillas, d-e) nanocables, f) nanotubos. Figuras tomados de [A.G. Sofiah, 2018]

de nanoestructuras individuales. Las NP pueden ser de diferentes morfologías, como se puede apreciar en la figura 1.1. Según el número de dimensiones que se encuentran en el régimen nano métrico, los nanos materiales pueden clasificarse en cuatro tipos básicos: Materiales de dimensión cero (0D), en donde las tres dimensiones se ubican en el régimen nano métrico. A esta corresponden las nano partículas <10 nm, conocidas también como puntos cuánticos. De una dimensión (1D), teniendo una longitud variable, conservan una sola dimensión en el régimen de nanómetros, como es el caso de nano alambres y los nanotubos. De dos dimensiones (2D), con áreas de tamaño indefinido, pero manteniendo su espesor <100 nm, como en el caso de películas delgadas. De tres dimensiones (3D), en la que los sólidos tridimensionales están formados por unidades nano métricas.

La investigación en el campo de nanotecnología involucra tres tópicos básicos: síntesis del nanomaterial, caracterización, diseño de dispositivos y ensamblaje. Los métodos como *bottom-up* y *top-down* de manufactura son los mas comunes. El método *bottom-up* es la aproximación mediante el cual los nanodispositivos son construidos de bloques básicos de construcción (nanopartículas), los cuales a su vez se forman átomo por átomo mediante las diferentes tecnologías de síntesis. El método *top-down* es la forma tradicional

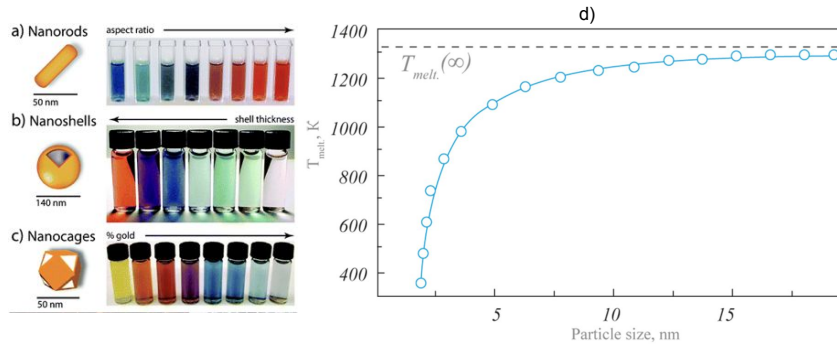


Figura 1.2: Propiedades de nanopartículas: a) variación del color de las nanovarillas como función de la razón longitud/diámetro, b) variación del color de nanopartículas de tipo core-shell al variar el espesor de la capa externa, c) nanocajas de oro, d) variación de la temperatura de fusión T_m de las nanopartículas de oro de diferentes tamaños. [Erik C. Dreaden, 2012]

de fabricación con microlitografía.

En la síntesis de nanomateriales comunmente se usan métodos químicos, como la deposición química de vapor (CVD), Sol-Gel, electrodeposición; y los métodos físicos como ablación laser [Hubenthal, 2016], molien-da mecánica [Sanderson et al., 2014], sputtering [J. Santhoshkumar, 2017, Quester et al., 2013], sinterización [Mittal and Lin, 2015], síntesis biogénica [Sharma et al., 2015], entre muchas otras técnicas. La caracterización estructural y propiedades de las diferentes nanopartículas se realiza con varias técnicas como espectroscopía UV-visible, difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) [Sanderson et al., 2014].

1.2.1. Nano cables y Nano mecánica

Los *nanocables* o *nanohilos* tienen diversas e interesantes propiedades [Yin Yao, 2016, Bierman M., 2009], sin embargo en este trabajo se enfoca solo en el estudio de sus propiedades mecánicas. El interés en las propiedades mecánicas surgen de los siguientes hechos [A.G. Sofiah, 2018]: (1) Los nanocables exhiben propiedades mecánicas superiores en comparación con su correspondiente material macroscópico, que incluye alto rigidez, valor alto del límite elástico, límite de fluencia y grado de deformación, los cuales son facilitados por la presencia de superficies libres a nanoescala, (2) Algunas propiedades como las electromecánicas y optomecánicas en los nanocables es-

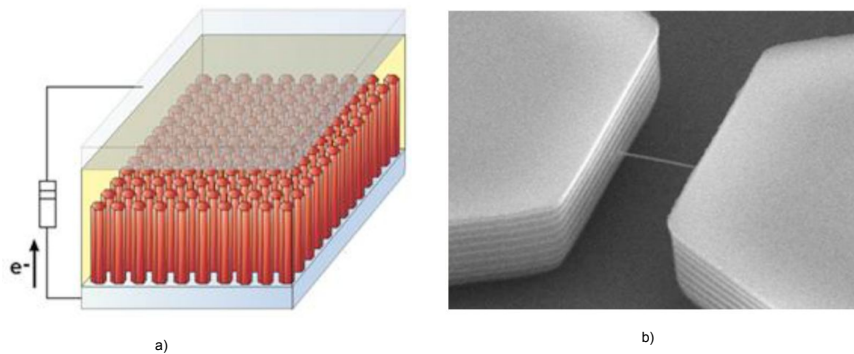


Figura 1.3: Ejemplos que ilustran las posibles aplicaciones de las nanocables: a) como elementos en celdas solares, b) como sensores. [Ji, 2007]

tan intrínsecamente acoplados [A.M Leach, 2007, Husain A., 2003]; por tales factores es necesario comprender que las propiedades mecánicas de los nanocables deformados es crítico en los dispositivos altamente multifuncionales como los NEMS [Ekinci, 2005]; (3) la adición de nanocables a materiales tradicionales para producir *nanocompuestos* cambia radicalmente las propiedades mecánicas del producto dependiendo de muchos factores y condiciones.

De las diversas aplicaciones de los nanocables, son bastante promisorios en las celdas solares y como *nanosensores* [Cui and Lieber, 2001], [Comini E., 2010, Bierman M., 2009], ver por ejemplo la figura 1.3. Las celdas solares son dispositivos que convierten la energía electromagnética en la region óptica a energía eléctrica. La introducción de los nanocables en las celdas solares incrementa la tasa de colección de carga y como consecuencia aumenta la eficiencia de la conversión de energía de las celdas solares [Garnett E., 2011]. Debido a la diminuta masa y alta rigidez, los nanocables exhiben una frecuencia propia sumamente alta. De tal manera que cuando una biomolécula, como un virus o proteína o cualquier molécula se adhiere al nanocable la masa cambia de forma dramática y, como consecuencia su frecuencia. Esto permite usar a los nanocables como *nanosensor* de alta resolución, por ejemplo en medicina [Khan et al., 2013].

1.3. Antecedentes de la Investigación

Las investigaciones sobre las propiedades mecánicas de los NCs hasta ahora se basa principalmente en simulaciones atomísticas en lugar de experimentos. Debido al tamaño estructural extremadamente reducido de los

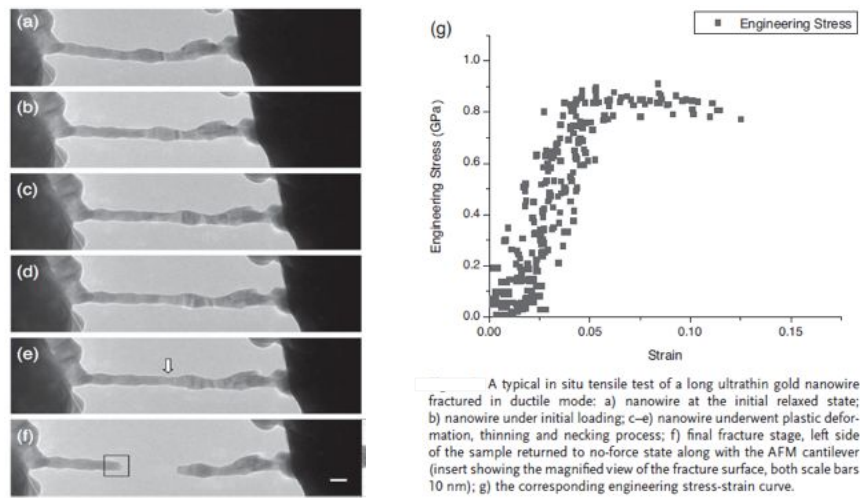


Figura 1.4: Estudio experimental del proceso de fractura del nanocable de oro ultradelgado [Yang Lu, 2011]

nanocables, los requerimientos experimentales para la manipulación, posicionamiento y enganche de los nanocables con precisión son muy difíciles de realizar y ello va acompañado con dispersión significativa en los reportes experimentales de las propiedades mecánicas. Como ejemplo, en la figura 1.4 [Yang Lu, 2011] se muestra el arreglo experimental mediante microscopio electrónico de alta resolución para estudiar la deformación de los nanocables de Au por tensión de tracción uniaxial. Cabe notar la alta dispersión de los resultados en la curva tensión-deformación.

Por otro lado, debido a la alta precisión, viabilidad y costo computacional alcanzable, la simulación atomística es usada comúnmente en el estudio de las propiedades mecánicas de los nanocables. Entre los métodos atomísticos de simulación, el método de *Dinámica Molecular* es uno de los más importantes y comúnmente usada y se ha convertido en una técnica invaluable para estudiar una variedad de sistemas complejos físicos, químicos y bioquímicos [S.J.A. Koh and Cheng, 2005, S.J.A. Koh and Lee, 2006, P. Rubio Pereda, 2016, Lee, 2012].

Los estudios realizados mediante DM para tratar de aclarar la influencia de varios factores que incluyen el potencial interatómico usado, tamaño, velocidad de deformación, temperatura, orientación cristalográfica, sobre las propiedades mecánicas de los nanocables metálicos.

En las simulaciones con DM el potencial de interacción que se usa afecta significativamente los resultados. Los autores [Park and Zimmerman, 2005] realizaron simulaciones de NCs de oro con sección transversal cuadrada ba-

jo tensión de tracción utilizando dos potenciales EAM diferentes: de Voter - Chen [Voter and Chen, 1987] y Foiles [S. M. Foiles and Daw, 1986]. Sometieron los NCs a cinco velocidades diferentes de deformación. Ellos observaron que el potencial de Foiles proporciona mediciones más precisas de la energía de falla de apilamiento superficial. El potencial de Voter-Chen ha mostrado que sobreestima la ductilidad de los nanocables. Esta sobreestimación causó en los NCs a no desarrollar cadenas de átomos de espesor en la región de formación del cuello de la probeta que se han observado experimentalmente [S. M. Foiles and Daw, 1986]. Además Park y Zimmerman observaron las propiedades de fractura de los nanocables, encontrando que la deformación de rendimiento aumenta con la disminución de área de sección transversal y que la tensión de fractura aumenta con el incremento tanto del área de sección transversal como con la velocidad de carga. En un estudio similar [S.J.A. Koh and Cheng, 2005], estudiaron los efectos de las velocidades de deformación y la temperatura sobre las propiedades mecánicas de nanocables de platino de forma cilíndrica siendo sometidos a deformación por tracción uniaxial. El diámetro de los NCs fue de aproximadamente 1 y 4 nm. El estudio se realizó en NCs infinitamente largos que indican el uso de condiciones de frontera periódica en la dirección de la deformación. Las pruebas se realizaron con velocidades de deformación de 0,04 %, 0,4 %, 4,0 % y a dos valores de temperatura de 50 K y 300 K. El aumento de temperatura de 50 K a 300 K se genera un aumento de la ductilidad, mientras que a 50 K los NCs exhibieron deslizamientos frágiles y ruptura. Los investigadores atribuyeron esto a la mayor amplitud de vibración de los átomos a 300 K. Además, Koh et al. Investigó el módulo de elasticidad de los NCs a través de métodos gráficos, encontrando que el módulo de elasticidad es 50 % - 75 % de la de sus respectivos valores % de los materiales en volumen. Los alambres que fueron simulados a 300 K exhibieron un módulo más bajo, mientras que se encontró que los cables simulado a 50 K tuvieron un mayor módulo elástico.

Otro estudio con dinámica molecular [S.J.A.Koh and Lee, 2006] tuvieron como respuesta mecánica de los NCs metálicos cúbico de cara centrada (FCC) utilizando el potencial de Sutton-Chen. Específicamente, en los NCs de oro y de platino se investigaron con diámetros de 2, 4, y 6 nm. Los NCs fueron deformados con velocidades en el rango de $4 \times 10^8, 4 \times 10^9, 4 \times 10^{10} s^{-1}$. El estudio encontró que el porcentaje de contracción de los NCs era directamente proporcional al porcentaje de átomos en la superficie. Es decir cuanto menor es el diámetro de los alambres, se contraerá más en la etapa de relajación.

En otro trabajo [A.M Leach, 2007] investigaron la deformación de NCs de plata utilizando el potencial de Voter-Chen [Voter and Chen, 1987] con diámetros entre 1 a 25 nm y diferentes formas de sección transversal. Las tres formas de sección transversal que se investigaron fueron: rómbica, róm-

bica truncado y pentagonal. Los resultados mostraron que a medida que disminuye el diámetro, el límite elástico aumenta. Este resultado está de acuerdo con el anterior trabajo citado [Park and Zimmerman, 2005]. Leach et.al [A.M Leach, 2007] también estudiaron el mecanismo de deformación y cómo afecta a la fractura de NCs y sus propiedades mecánicas. Específicamente, investigaron la diferencia entre los NCs de forma rómbica y rómbica truncada, que contienen ambos planos de direcciones y de superficies laterales y de forma rómbica que contienen exclusivamente planos de dirección de superficies laterales. Los planos superficiales tienen más energía que la de superficie de dirección, superficies que causan la energía superficial en los NCs de forma rómbica truncada que son mayor que los NCs de forma rómbica. El aumento de la energía superficial causado por una tensión compresiva en la superficie es más grande en los NCs de forma rómbica-truncada en comparación con los NCs de forma rómbica. Los autores observaron que después de una deformación inicial acompañado de una falla de apilamiento, los NCs siguieron diferentes caminos hacia la rotura. El mecanismo de deformación principal en los NCs de forma rómbica fue por maclado y los cables se alargaron más del 40 % antes de la rotura. El NC de forma rómbica truncada, que contienen ambos tipos de superficies, se deformaron a través del movimiento de dislocación parcial. Los NCs de forma rómbica truncada se deforman considerablemente menos (un poco más del 20 %) que los NCs de formas rómbicas.

En el trabajo teórico, Wang [J.Wang, 2008] investigaron el módulo elástico de nanocables basado en los volúmenes y en la superficie. Se incluyeron dos efectos: la tensión de equilibrio y la tensión superficial. Los investigadores observaron que el proceso de deformación utilizada para calcular el módulo de Young podría causar un cambio en el valor aparente; los diferentes procesos causan diferentes cambios en la longitud y el área superficial. El trabajo de Wang [J.Wang, 2008] incluye dos efectos: el parámetro de red que modifica los NCs puede tener en el módulo de Young. En primer lugar, una deformación de equilibrio de compresión en el núcleo disminuye el módulo de Young. En segundo lugar una tensión superficial positiva en la superficie aumenta el módulo de Young. Llegaron a la conclusión que dado que estos dos efectos están en oposición, la proporción del material en volumen a material de la superficie desempeña un papel clave en el módulo de Young. El trabajo teórico se validó mediante la comparación de sus resultados con los resultados experimentales de NCs de oro y plata. Los efectos de la superficie libre y las propiedades elásticas de los NCs de oro de sección transversal cuadrada que varían en diámetro desde 1.5 hasta 6.0 nm. fue estudiado por Diao [J. Diao, 2004] mediante el método integrado del potencial del átomo modificado desarrollado por Daw y Baskes [Daw and Baskes, 1984]. Los au-

tores utilizando dos métodos diferentes para determinar el módulo de Young, el esfuerzo Virial y otro basado en la energía mecánica de medios continuos, observaron que los NCs se contraen debido a su gran relación superficie a volumen. Los investigadores que se refiere a esta contracción como la deformación de equilibrio del NC [A.M Leach, 2007].

La dependencia de las propiedades mecánicas de los nanocables con la temperatura fue estudiada ampliamente [Cao and Ma, 2008]. Para el caso de los nanocables de cobre con sección transversal cuadrada [Cao and Ma, 2008] el límite elástico decrece con el incremento de la temperatura, y la reducción puede llegar a 77% cuando la temperatura aumenta desde 1 K hasta 600 K. La disminución del esfuerzo de rendimiento de los nanocables metálicos a altas temperaturas es que las fluctuaciones térmicas facilitan la superación de la barrera energética para la nucleación de la dislocación [J. Lao, 2013].

En los mecanismos de deformación, uno de los factores determinantes juegan las dislocaciones. Las dislocaciones son mecanismos de deformación plástica observado en estudios experimentales y estudios computacionales. Sin embargo, en la estructura nanocrystalina hay numerosos límites de grano, que actúan como barreras en el deslizamiento de la dislocación. Cuando se ven obstaculizadas las dislocaciones hay una acumulación de defectos de apilamiento por lo general un aumento de endurecimiento de trabajo y resistencia a la fluencia. A pesar de que los límites de grano actúan como barreras para el deslizamiento de las dislocaciones, son también la principal fuente de emisión de dislocaciones en estructuras nanocrystalinas. Recientemente, el número de experimentos que investigan las propiedades elásticas y plásticas de los nanomateriales a través de dinámica molecular se ha incrementado. El conocimiento de las propiedades mecánicas del nanomaterial es necesario para ser utilizado en aplicaciones en la industria.

En cuanto a la formación, evolución y rotura de los nanocables de Au fue estudiado en detalle [Da Silva, 2004] usando la Dinámica Molecular tight-binding y la *teoría de la funcional de la densidad*. Observaron que los nanocables antes de la rotura se reconstruyen via migración de los átomos internos de Au hacia la superficie, produciendo nanocables de una sola pared.

1.4. Formulación del Problema

Por lo que se puede resumir en base a la revisión bibliográfica, las investigaciones de las diversas propiedades, en particular las mecánicas, de los nanocables metálicos se encuentra en plena etapa de desarrollo y se van descubriendo nuevas propiedades y ampliando sus posibles aplicaciones en diferentes campos de la ciencia y la tecnología. Si bien es cierto que la rela-

ción del número de átomos en la superficie sobre el número de átomos en el volumen es uno de los factores principales que determina las excepcionales propiedades de los nanocables, las propiedades mecánicas de estos objetos son dependientes también de otras variables como la velocidad de deformación, orientación cristalográfica, temperatura, composición química, entre otras. Es más, aún es prematuro afirmar que se haya determinado alguna regularidad cuantitativa confiable de la dependencia de alguna propiedad, por ejemplo del módulo de Young de los nanocables de oro de cierta morfología pero de diferentes tamaños manteniendo constantes las otras variables. Por lo que es necesario seguir acumulando más datos para una sistematización mas precisa. Los métodos experimentales de investigación de las propiedades mecánicas de los nanocables se ven limitadas mas que todo por el factor de tamaño y requerimiento de equipos costosos [Yang Lu, 2011]. Por otra parte, los métodos de simulación computacional mediante la Dinámica Molecular, conocidos también como *experimentos numéricos*, han demostrado ser muy útiles ya que permiten estudiar y analizar en detalle el comportamiento del sistema a nivel atómico, lo que en esta del desarrollo de la tecnología es muy difícil de realizar experimentalmente. Cabe mencionar que dependiendo de los recursos de computo, la DM está limitada en la escala temporal a tiempos menores que un nanosegundo⁴, y en la escala espacial a tamaños del sistema menores que 100 nm.⁵ En las condiciones actuales de disponibilidad de recursos computacionales en los laboratorios donde se desarrolla el presente trabajo es posible operar con tamaños menores que 10 nm en tiempos razonables. Por lo tanto es factible realizar estudios con DM las propiedades mecánicas de los nanocables y esclarecer algunas de sus incógnitas como por ejemplo la influencia de la orientación o cuál es la influencia de la velocidad de deformación en las propiedades de los nanocables cuando se le aplica una tensión de tracción.

1.4.1. Justificación de la Investigación

La revolución científica y tecnológica que ya está ocurriendo actualmente en gran medida es consecuencia del vertiginoso desarrollo de la nanotecnología. Por otra parte los nanomateriales, que exhiben propiedades mejoradas en comparación con sus respectivos materiales macizos o en volumen, son la base de la nanotecnología. Las aplicaciones de la nanotecnología crece aceleradamente y, lo mas importante, se van vislumbrando nuevas aplicaciones en los diversos campos de la ciencia e ingeniería en base a las investigaciones

⁴Un nanosegundo es igual a la milmillonésima parte de un segundo

⁵Lo que equivale aproximadamente a 10 millones de átomos

básicas y aplicadas de los nanomateriales. El efecto que produce el tamaño y la forma de un nanomaterial en sus propiedades mecánicas es importante y por ello es necesario entender a estos materiales para ser utilizados en aplicaciones en la Ingeniería. Por ejemplo, para el desarrollo de un material nanocompósito⁶ de nanocables en base a un material tradicional es necesario primero entender las propiedades mecánicas de los nanocables. Los resultados del presente trabajo de investigación tendrá aporte directo en el aumento de conocimiento sobre nanomateriales y nanotecnología con amplias perspectivas de aplicación en diferentes campos. Los usuarios directos del trabajo son la comunidad académica e indirectamente la empresa por los posibles aplicaciones, por ejemplo en medicina, energética, conservación del medio ambiente. Asimismo es importante recalcar acerca de la formación de recursos humanos calificados para atender la demanda de la sociedad en incrementar los científicos y tecnólogos que contribuyan al fortalecimiento de la industria nacional.

1.4.2. Hipótesis

Mediante la determinación y evaluación de la variación de las propiedades mecánicas se logrará conocer la influencia de la orientación y velocidad de deformación de los nanocables deformados por tracción.

HE.1 Estudiar y conocer la influencia de la forma de la sección del área transversal de los nanocables.

HE.2 Conociendo sus propiedades podemos lograr una adecuada aplicación de los nanomateriales en la Ingeniería.

HE.3 Visualizando la estructura atómica durante el proceso de deformación mediante la simulación, tenemos una ventaja en comparación con los experimentos físicos.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

El Objetivo principal es explorar mediante el método de dinámica molecular la influencia de los factores como el tamaño, la morfología, velocidad de deformación, temperatura y orientación cristalográfica sobre las propiedades

⁶Por ejemplo el hormigón o el bronce mezclado con pequenísimas cantidades de nanocables.

mecánicas durante la deformación aplicando tensión de tracción uniaxial de los nanocables de Au, Ag y Cu.

1.5.2. Objetivos Específicos

- a Estudiar la influencia de los factores arriba mencionados en los nanocables de Au, Ag y Cu con longitud constante y secciones transversales de forma cuadrada, circular y hexagonal.
- b Estudiar los mecanismos de deformación de los nanocables involucrando la formación de defectos como dislocaciones y fallas de apilamiento.
- c Analizar las posibles transformaciones de fases inducidas por la deformación en los nanocables.

Capítulo 2

Metodología de la simulación atomística

En este capítulo se describe las bases del método de Dinámica Molecular, el potencial de interacción atómica, algoritmos de integración numérica, paso de discretización del tiempo, condiciones de frontera y los diferentes tipos de simulaciones con DM.

2.1. Método de Dinámica molecular

Estrictamente hablando la interacción atómica en los materiales se describe con la mecánica cuántica mediante la solución de la ecuación de Schrodinger. Sin embargo, debido a las limitaciones computacionales, fue demostrado que las simulaciones realizadas mediante dinámica molecular (DM) basado en la mecánica clásica produce resultados compatibles con los datos experimentales. Por esta razón en nuestros estudios del sistema atómico la simulación con DM los átomos evolucionan en el tiempo y espacio de acuerdo a las ecuaciones de movimiento de Newton.

La DM es un tipo de simulación molecular computacional que permite obtener el comportamiento o evolución de un sistema (físico, químico, biológico o en los materiales) como función del tiempo. Operacionalmente es un método para generar las trayectorias de los componentes del sistema compuesto de N partículas por integración numérica directa de las ecuaciones diferenciales de movimiento de Newton (2.1) bajo la restricción con las condiciones iniciales y de frontera adecuadas.

$$m_i \vec{a}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_i(r_{i,j}) \quad (2.1)$$

La fuerza resultante que actúa sobre la partícula i se determina a partir del potencial de interacción, que es una función de energía potencial $U(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$, mediante la relación (2.2)

La fuerza sobre cada átomo puede ser encontrado tomando las derivadas espaciales de la energía potencial que está en función de la posición de cada átomo:

$$F_{i,j} = -\nabla U(r_{i,j}) \quad (2.2)$$

Conocida la fuerza resultante $F_{i,j}$ se halla la aceleración \vec{a}_i que sufre la partícula i , la velocidad \vec{v}_i y las coordenadas \vec{r}_1 . La DM es un método de simulación a nivel atómico cuando las partículas en cuestión son los átomos que constituyen el material o sistema de estudio. Este método ha tomado un importante desarrollo debido a la aparición de algoritmos eficientes para la solución numérica y últimamente gracias a la creciente capacidad de procesamiento y almacenamiento de las computadoras. Los iniciadores del método de DM fueron Alder y Wainwright, quienes en 1957 reportaron una transición de fases sobre un sistema de esferas rígidas [Alder and Wainwright, 1959] y en 1959 describieron un método que denominaron “Molecular Dynamics” el cual resolvía numéricamente un sistema de ecuaciones de movimiento con el cual era posible estudiar el comportamiento de varios cientos de partículas que interactuaban clásicamente. Otro hito importante fue el trabajo realizado por Loup Verlet, que usó el potencial Lenard-Jones para calcular el diagrama de fases del Argón en 1964 [Rahman, 1964]. Luego el desarrollo de la simulación computacional mediante DM se dio rápidamente. Ya en la década de los 70 se comenzó a simular sistemas más complejos como las proteínas. Actualmente la DM es usada en diversos campos como en el estudio de los líquidos [Zhang et al., 2016], fusión y solidificación [Akbarzadeh and Abbaspour, 2016a, I. Lobato, 2009], plasticidad de vidrios metálicos [Albe et al., 2013], nanocatálisis [Brault and Neyts, 2015], conducción térmica en cables coaxiales [Cui et al., 2016], nanopartículas como trazadores en aplicaciones industriales [Goswami et al., 2016], recristalización [Huang and Bartell, 2012], absorción de nanopartículas en polímeros, incrustación de nanopartículas de metales nobles en polímeros [Prakash et al., 2015], imperfecciones, fracturas, procesos de disolución en las interfases, superficies, efecto de las nanopartículas de cobre sobre la fricción entre superficies en contacto [Hu et al., 2014], biomoléculas, etc. La DM realiza una descripción real del movimiento de los átomos, lo que permite explorar propiedades macroscópicas dinámicas a través de la simulación microscópica.

Para calcular la trayectoria de un sistema con DM se requieren dos componentes principales; En primer lugar para encontrar la fuerza que actúa sobre cada átomo, se requiere una función de energía potencial. En segundo

lugar, las fuerzas obtenidas para cada átomo deben integrarse para calcular el movimiento de cada átomo. Debido a la complejidad del sistema, la integración analítica es difícil, por lo que los métodos numéricos se utilizan para calcular el movimiento de los átomos.

2.2. Potencial de Interacción

La selección del potencial utilizado en la simulación con DM es una parte fundamental del proceso de simulación. La validez y precisión de la simulación mediante DM depende de la rigurosidad de las fuerzas de interacción usadas como entrada, que a su vez está relacionado con la selección eficiente del potencial de interacción entre los átomos. Se asume cierta forma de la función de interacción con ciertos parámetros, que son ajustados usando datos experimentales como la energía de cohesión, constante de la red, constantes elásticas, temperatura de fusión, formación de defectos puntuales, etc.

2.2.1. Potencial de interacción de tipo EAM

Para el modelamiento y simulación de sistemas metálicos y cerámicos comúnmente el potencial más usado es el potencial semi-empírico método del átomo embebido (EAM)¹, que es un potencial de muchos cuerpos. En el marco de este método se considera que cada ion atómico está embebido (incrustado) en un gas electrónico creado por el resto de los átomos que rodea dicho átomo. La energía requerida para incrustar un átomo en el gas electrónico con densidad $\rho(r)$, conocido como la *función de incrustación*, considera los efectos de muchos cuerpos. En el marco del EAM la energía potencial E_i del átomo i de la especie α se da como la suma de la energía de *interacción par* más la energía de inserción. La energía del sistema metálico está dado mediante [Rapaport, 1995],

$$E_{tot} = \sum E_i \quad (2.3)$$

$$E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.4)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (2.5)$$

¹Del ingles Embedded Atom Method

Tabla 2.1: Valores de los parámetros ajustables de los elementos: constante de la red en equilibrio, energía de sublimación, modulo de elasticidad, constantes elásticas y la energía de formación de una vacancia [S. M. Foiles and Daw, 1986]

	Cu	Ag	Au
$a_0(A)$	3.615	4.09	4.08
$E_{sub}(eV)$	3.54	2.85	3.93
$B(ergios/cm^3)$	1.38	1.04	1.67
$C_{11}(ergios/cm^3)$	1.67	1.29	1.83
$C_{12}(ergios/cm^3)$	1.24	0.91	1.59
$C_{44}(ergios/cm^3)$	0.76	0.57	0.45
$E_v^f(eV)$	1.28	0.97	1.03

donde E_{tot} es la energía interna total del conjunto de átomos, E_i es la energía interna del átomo i , ρ_i es la densidad electrónica en el lugar del átomo i debido a la contribución del resto de los átomos, $F_i(\rho_i)$ es la energía necesaria para incrustar el átomo i en la densidad electrónica ρ_i , r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , $\phi_{ij}(r_{ij})$ es la energía potencial de pares entre los átomos i y j separados a una distancia de r_{ij} . El potencial de pares y la energía de inserción son dados mediante [Rapaport, 1995]

$$\phi(r) = \phi_e \exp \left[-\gamma \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right] \quad (2.6)$$

$$\rho(r) = \sum f(r) = \sum f_e \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right) \right] \quad (2.7)$$

$$F(\rho) = -E_c \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\frac{\alpha}{\beta}} - 6\phi_e \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\frac{\alpha}{\beta}} \quad (2.8)$$

donde E_c , f_e , ϕ_e , α y β y γ son parámetros de los potenciales EAM para los metales FCC. Las variables con subíndices e se refieren a los valores de las variables en equilibrio.

El potencial de interacción de tipo EAM, como ya se mencionó es de naturaleza semi-empírica, es decir los parámetros se determinan empíricamente ajustando a magnitudes medidas experimentalmente, como la energía de sublimación, constante de la red en equilibrio, constantes elásticas, energías de formación de los metales puros y las temperaturas de solidificación de las aleaciones binarias, etc.[S. M. Foiles and Daw, 1986]. La tabla 2.1 presenta

los valores de ciertas propiedades de cobre, plata y oro utilizadas para ajustar las funciones como la densidad electrónica, energía de inserción y la energía de interacción par.

2.3. Algoritmo de integración numérica.

Se debe tener en cuenta que la energía potencial depende de las posiciones ($3N$) de todos los átomos en el sistema. Debido a la naturaleza complicada de esta dependencia de las coordenadas no existen soluciones analíticas de las ecuaciones de movimiento; estas deben ser resueltas mediante la integración con métodos numéricos. La solución numérica del sistema de ecuaciones de movimiento involucra la discretización del tiempo $t_i = i \times \delta t$, donde i toma valores $i = 0, 1, 2, 3, \dots$, lo que significa que se calcularán las posiciones $r(t_i)$ y velocidades $v(t_i)$ de los átomos solo para los valores discretos del tiempo t_i .

Las técnicas de integración numérica comunes incluyen diversos algoritmos como Verlet, Leap-frog, etcetra. Para las simulaciones con DM probablemente el algoritmo de Verlet en forma de velocidades es el mas apropiado. El algoritmo de Verlet se obtiene a partir de las expansiones de Taylor de la posición r hacia adelante y hacia atraz.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{3!}b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.9)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)(\Delta t)^2 - \frac{1}{3!}b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.10)$$

De las relaciones anteriores se obtiene,

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.11)$$

En las ecuaciones anteriores $v(t) = \frac{dr}{dt}$, $a(t) = \frac{d^2r}{dt^2} = \frac{f(t)}{2m}$ es justamente la aceleración de la partícula, es decir la fuerza dividida sobre la masa, $b(t)$ está relacionado con la tercera derivada de la coordenada respecto al tiempo.

Una expresión equivalente a las anteriores es la versión de algoritmo de Verlet en forma de velocidad, y se expresa como,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.12)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}(a(t + \Delta t) + a(t))\Delta t + O(\Delta t^2) \quad (2.13)$$

En el algoritmo de Verlet, para hallar las posiciones $r(t)$ no se utiliza las velocidades pero de ser necesarios (por ejemplo para hallar la energía cinética y temperatura) se puede hallar mediante la relación,

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (2.14)$$

2.4. Magnitudes termodinámicas a calcular

Se sabe que conociendo las coordenadas $r_i(t_i)$ y velocidades $v_i(t_i)$ de todas las partículas se puede a partir de ellas determinar los valores como la energía potencial y cinética de cada partícula U_i, E_i como la total U, E mediante las formulas definidas en la sección 2.2.

La temperatura se determina como el valor medio de la energía cinética a partir de la expresión,

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \frac{1}{2} \sum < m_i v_i^2 > \quad (2.15)$$

donde N es el numero de átomos, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} J/K$ la constante de Boltzman, las llaves $<..>$ significan promedio en el tiempo. La sumatoria se realiza por todas las partículas

La presión P se calcula a partir del teorema de Virial

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} < \sum_i^N r_i F_i > \quad (2.16)$$

donde \vec{r}_i y \vec{F}_i son las coordenadas de los átomos y la fuerza sobre cada partícula, respectivamente.

2.4.1. Tipos de simulaciones NVE y NVT

Para el correcto análisis de la evolución temporal de la simulación del sistema es necesario en primer lugar fundamentar o asumir que la promediación en el tiempo es equivalente a la promediación por conjuntos estadísticos. Básicamente, la simulación en DM se lleva a cabo bajo ciertos conjuntos de equilibrio. Hay varios conjuntos de uso común los que se nombran a continuación: Conjunto NVE: También se conoce como conjunto micro canónico, que se utiliza para analizar un sistema termodinámico aislado bajo este conjunto, el número de partículas (átomos o moléculas) (N), volumen (V) y energía (E) en el sistema de simulación permanecen constantes.

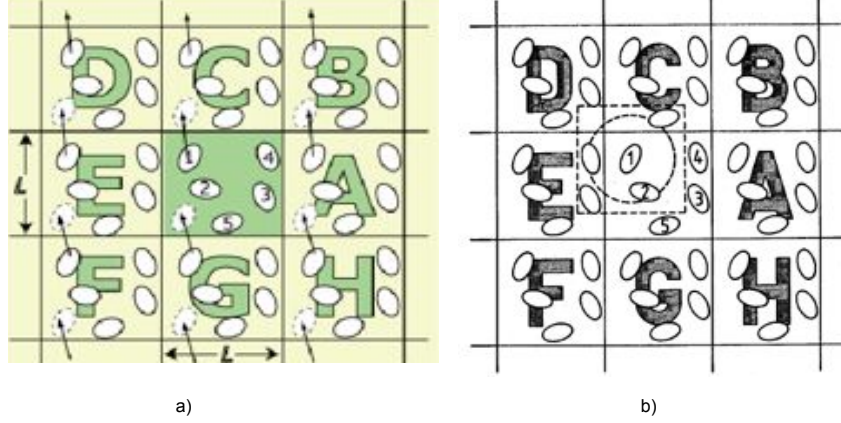


Figura 2.1: Esquema bidimensional de las condiciones de frontera periódica: a) réplicas de la caja central y el movimiento de los átomos por las fronteras, b) el radio de acción de cada átomo

Conjunto NVT: También se conoce como conjunto canónico, que se utiliza para describir una distribución de probabilidad de estados microscópicos del sistema bajo este conjunto, el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T) en el sistema de simulación se mantienen constantes.

Conjunto NPT: También se conoce como conjunto isotérmico-isobárico, bajo este conjunto, el número de partículas (N), la presión (P) y la temperatura (T) en el sistema de simulación se mantienen constantes.

Conjunto NPH: También se conoce como conjunto isoentálpico-isobárico, bajo este conjunto, el número de partículas (N), la presión (P) y la entalpía (H) del sistema de simulación se mantienen constantes.

2.5. Limitaciones de DM

2.5.1. Paso de tiempo

El paso de discretización de las ecuaciones de movimiento, es decir el paso de tiempo Δt , debe ser tal que durante este tiempo las fuerzas que actúan sobre las partículas se pueden considerar casi constantes, es decir debe ser del orden de 1×10^{-15} s. Debido a esta limitación la escala de tiempo accesible en las computadoras actuales se encuentra en el intervalo $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-12}$ s

2

2.5.2. Condiciones de frontera

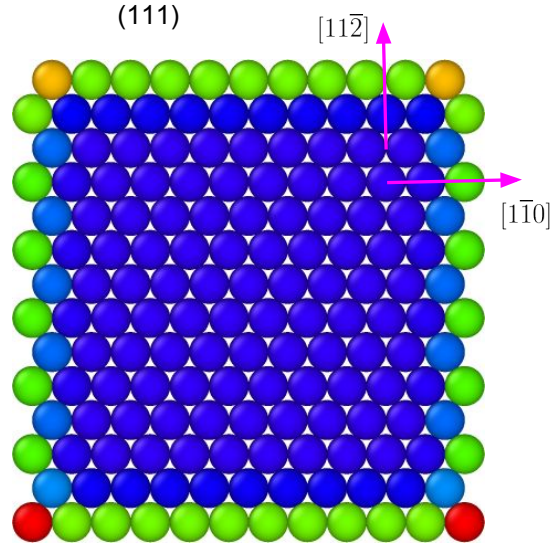


Figura 2.2: Esquema para ilustrar la diferencia en el entorno de enlaces de los átomos en las cercanías de la superficie y en la parte interna (color azul). Notar que solo se presenta una capa del plano (111) en los cristales FCC

Un problema importante que se presenta en DM, más cuando se estudia sistemas macroscópicos es el de las fronteras o bordes. La simulación con DM, debido a las limitaciones de la eficiencia computacional, se lleva a cabo solo con número de partículas del orden $10^2 - 10^6$, el cual es significativamente menor que el número en el límite termodinámico $\approx 10^{23}$. En el sistema estudiado con DM la mayor cantidad de átomos estarán ubicados en la superficie del dominio y van a tener menor cantidad de vecinos próximos en

²Una simulación con 2 millones de pasos de integración con $\Delta t = 10^{-15}$ s equivale a 2×10^{-9} s

comparación con los átomos que se encuentran dentro del sistema, ver figura 2.2. Como resultado, los efectos superficiales serán mas importantes. Por tal razón con la finalidad de superar este problema usualmente se impone al sistema ciertos tipos de condiciones en la frontera.

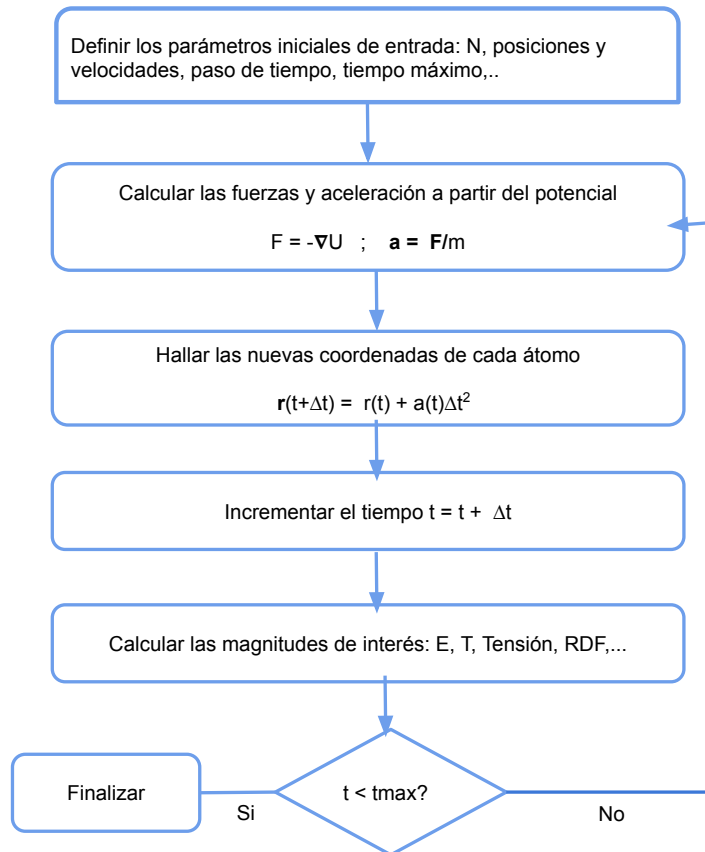


Figura 2.3: Esquema simplificado del algoritmo de DM

El problema de la superficie se soluciona mediante la implementación de condiciones periódicas de frontera (CPF). Esto consiste en colocar las partículas en una caja, y esta caja es replicada a través de todo el espacio formando una red infinita, ver figura (2.1). En el curso de la simulación; mientras que las partículas se van moviendo en la caja central, sus imágenes periódicas que se encuentran en las cajas vecinas se van moviendo exactamente de la misma forma. Realmente no hay contornos en la caja central y no hay partículas en la superficie, como se muestra en la figura 2.1. La caja simplemente forma

un sistema de ejes conveniente para medir las coordenadas de las partículas. Otro aspecto importante durante la simulación con DM es la *distancia de corte*, es decir con la finalidad de optimizar los cálculos la interacción de los átomos que están separados a una distancia mayor que r_c se desprecian pero también si se calcula las interacciones en los límites de r_c incluso tomando en cuenta los átomos en las réplicas, como se aprecia en la figura 2.1 b).

Finalmente, en la figura 2.3 se muestra secuencialmente los pasos o etapas esenciales durante la simulación con el método de DM.

Capítulo 3

Modelo y detalles de simulación

En este capítulo se describe la implementación del método de DM mediante el software LAMMPS, sobre la estructura y comandos del archivo de control *scripts*. Preparación de los modelos de nano cables estudiados, detalles de los parámetros de simulación. Así mismo, se describen las herramientas y técnicas de análisis de la estructura atómica y la presencia de posibles defectos.

3.1. Paquete de simulación LAMMPS

El software para la simulación mediante la DM utilizada en el presente trabajo es LAMMPS ¹ [Plimpton, 1995], proyecto de libre disposición distribuido por *Sandia National Laboratories* ². LAMMPS es un paquete de simulación que realiza, en particular, la integración numérica de un conjunto de átomos que interactúan entre ellas de cierta manera. Para describir esta interacción en el programa se debe incluir la información necesaria acerca de los potenciales de interacción entre los átomos de diferentes tipos. Una vez instalado el programa LAMMPS, para la ejecución y obtención de resultados útiles, hay dos insumos importantes que LAMMPS necesita para la ejecución de DM. El primero son todas las instrucciones y parámetros que el programa necesita, los cuales se describen en un archivo llamado archivo de control o

¹Large Scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator

²<http://Lammps.Sandia.gov/>

scripts; el segundo es el archivo con los potenciales de interacción.

La estructura del archivo de entrada scripts en LAMMPS constan comúnmente de las siguientes partes:

1. Inicialización
2. Definición de la estructura atómica
3. Potenciales de interacción
4. Ajustes y arreglos
5. Ejecución

3.1.1. Archivos de control

1. En la inicialización se establecen los parámetros que deben ser definidos antes de que los átomos se crean o que se lea de un archivo. Los comandos relevantes son la definición de las unidades a usar, se define la dimensionalidad del sistema si es 2D o 3D, el tipo de condiciones de frontera a usar, la temperatura requerida, el paso de tiempo, etc.
2. En la definición de la estructura atómica se debe elegir el tipo de red cristalina (FCC, BCC, HCP, etc) y sus dimensiones. Una vez definidas se crea la caja de simulación y las regiones donde son creados los átomos. En la definición de la estructura atómica hay 3 maneras de establecer la estructura y parámetros: leer a partir de una base de datos, reiniciar archivo a través de la lectura de la data o leer comandos de reinicio.
3. Luego se definen los campos de fuerza o potenciales de interacción que describen la interacción entre las partículas. Esta interacción se puede describir mediante archivo de potenciales, o en otros casos, modificando ciertos parámetros en las fórmulas semiempíricas.
4. La Configuración una vez que los átomos y la topología molecular se definen, una variedad de opciones se pueden especificarse: los parámetros

de simulación, las magnitudes a calcular, las opciones de salida, etc. Varios parámetros de simulación son fijados por los comandos adecuados. La corrección de imponer una variedad de condiciones de contorno, la integración, el tiempo y las opciones de diagnóstico. Varios cálculos se pueden especificar para la ejecución durante una simulación utilizando la computación y variables de comandos

5. La Ejecución del programa mediante el comando *run* se puede realizar en las diferentes etapas de simulación, por ejemplo en la termalización, y en la etapa de adquisición de datos durante cierta cantidad de pasos de DM.

Las dos últimas partes se puede repetir tantas veces como se desee, es decir ejecutar una simulación y cambiar algunos parámetros.

3.2. Preparación de los modelos de Nanocables

Los NCs metálicos de Au, Ag y Cu a analizar todos poseen la estructura cristalina macroscópica de tipo FCC. Se han preparado NCs de los tres metales con diferentes morfologías y secciones transversales cuadrada de lado L_x, L_y , circular con radio r y hexagonal con lado del hexagono l como se ilustra en la figura 3.1. La longitud de todos los NCs estudiados fue de $L_z = 30 \times a$. Se prepararon modelos de NCs con los siguientes tamaños: $4a \times 4a \times 30a$, $6a \times 6a \times 30a$, $8a \times 8a \times 30a$, $10a \times 10a \times 30a$, $12a \times 12a \times 30a$, $14a \times 14a \times 30a$, donde a es el parámetro de la red cristalina del metal bulk. El tamaño real de los NCs depende de la forma como se corta a partir de un cristal con estructura FCC, es decir de la combinación de la sección transversal y de la orientación cristalográfica del eje axial del NC, además del parámetro de red a ; de igual manera depende el número total de átomos.

En la tabla 3.1 se muestran las dimensiones reales de los NCs de oro, los denominados NCs $\langle 001/\{001\}$. En la tabla también se muestra el número total de lo átomos para cada tamaño y la razón del número de átomos en la superficie lateral sobre el número total de átomos. Cabe resaltar que esta razón aumenta fuertemente con la disminución del lado de la sección

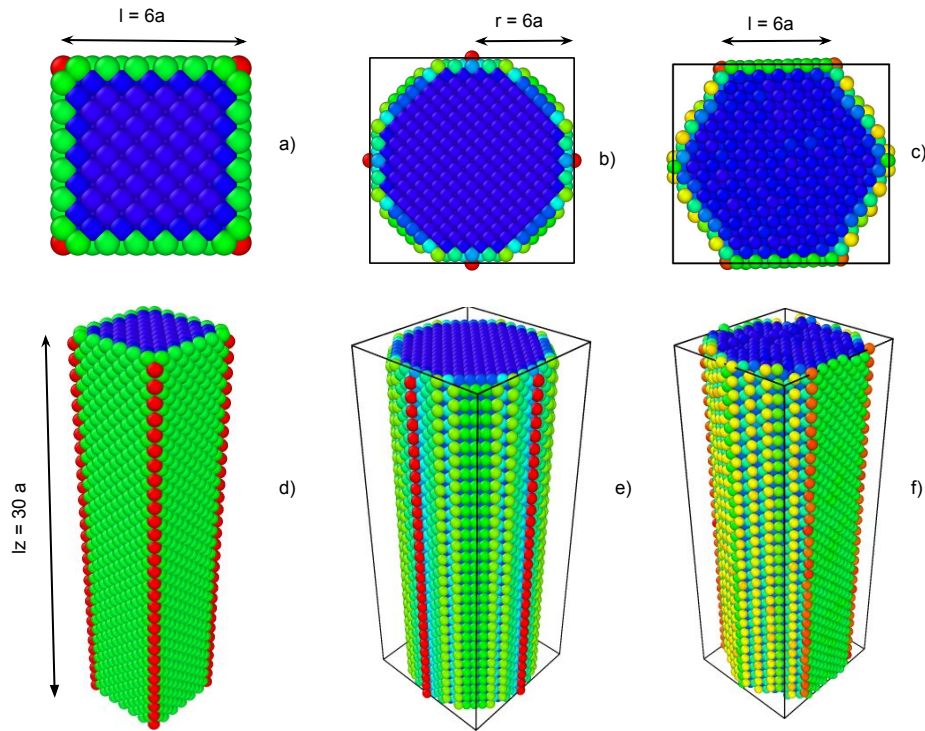


Figura 3.1: Esquema de las diferentes morfologías y secciones transversales de los NCs para el caso particular de dimensiones $6a \times 6a \times 30a$. a) sección cuadrada, b) sección circular, c) sección hexagonal, en d), e) y f) se muestran las diferentes morfologías de las superficies laterales. Los átomos están coloreados de acuerdo a la energía potencial.

Tabla 3.1: Dimensiones de los NCs de Au de sección transversal cuadrada y con eje axial paralelo a la orientación [001]

Tamaño	Notacion	$l_x = l_y, (nm)$	Area $(nm)^2$	N	$N_{sup}/N(\%)$
$4a \times 4a$	Au4a	1.62	2.62	2430	39.5
$6a \times 6a$	Au6a	2.44	5.95	5070	28.4
$8a \times 8a$	Au8a	3.28	10.75	8670	22.2
$10a \times 10a$	Au10a	4.07	16.56	13230	18.2
$12a \times 12a$	Au12a	4.89	23.91	18750	15.4
$14a \times 14a$	Au14a	5.71	32.60	25230	13.3

cuadrada, desde 13.3% para $Au14 \times a$ hasta 39.5% correspondiente al lado $Au4 \times a$. Esta razón es de suma importancia para los nanomateriales ya que con ello está relacionado las propiedades únicas de estos nanomateriales [Akbarzadeh and Abbaspour, 2016b]. Para el caso de los NCs de Ag con sección hexagonal, por ejemplo de lado $6a$ la dimensión real del lado del hexagono es 2.45 nm y el número total de átomos es de 11250. En lo sucesivo, en notación corta de los NCs, se utilizará la notación simplificada como $AuL \times a$, $AgL \times a$, $CuL \times a$, donde L toma valores desde 4 hasta 14, igual al lado para la sección cuadrada, radio para la sección circular y lado del hexagono para la sección hexagonal.

La deformación por tensión uniaxial de los NCs se ha estudiado en 3 direcciones cristalográficas: $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$. Para el caso de la orientación $\langle 001 \rangle$ los ejes cartesianos x,y,z estan orientados a lo largo de $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$; mientras que para la orientación $\langle 111 \rangle$: $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle 11\bar{2} \rangle$, $\langle 111 \rangle$; finalmente para la orientación $\langle 110 \rangle$: $\langle \bar{1}10 \rangle$, $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$.

3.2.1. Parámetros de simulación

La simulación de los NCs de Au,Ag,Cu se realizan con condiciones de frontera periódica en el eje z, es decir el eje axial del NC, mientras que en los ejes x,y no se aplica ninguna condición, es decir las superficies laterales son libres. En el script de LAMMPS esto se codifica como *boundary ssp*. El paso de tiempo de integración usada es de 0.002 ps para todos los NCs.

Antes de aplicar la tensión, primero los NCs son relajados mediante el

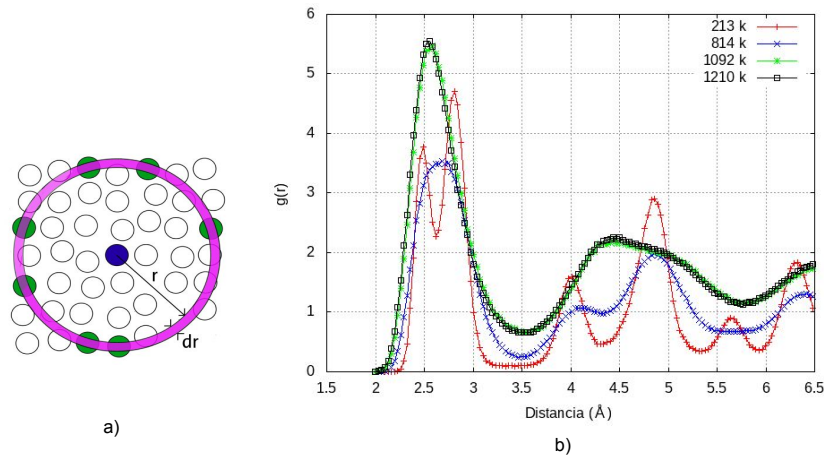


Figura 3.2: Función de distribución radial $g(r)$. a) - esquema ilustrativa, b) Comportamiento de la función de distribución radial a diferentes temperaturas.

metodo de *gradiente conjugado* con la finalidad de obtener el mínimo local de la energía. Luego los NCs son equilibrados a la temperatura deseada de 0.01K, 100 K, 300 K y 500 K durante 20000 pasos de integracion o 40 ps. Durante el proceso de equilibración la temperatura se mantiene constante usando el termostato de Nose-Hoover [Nose, 1984], de tal manera que al final del proceso de equilibración la longitud del NC adquiere su valor inicial L_{z0} . Despues de la equilibración a los NCs se aplica tensión uniaxial con cierta velocidad de deformación dada. En el presente trabajo las velocidades analizadas varían desde $1 \times 10^8 s^{-1}$ hasta $1 \times 10^{10} s^{-1}$. Por ejemplo, durante la deformación con velocidad igual a $1 \times 10^9 s^{-1}$, en cada paso de integracion el NC se deforma en 1×10^{-5} nm.

3.3. Herramientas de análisis estructural

Básicamente se utilizaron tres técnicas para el análisis de las estructuras atómicas. La *función de distribución radial*, el *análisis de pares comunes* y el *parámetro de centro de simetría*, las cuales serán descritas a continuación.

3.3.1. Función de distribución radial $g(r)$

La función de distribución radial RDF se utiliza para obtener información acerca de la estructura de los sistemas a estudiar. Esta función es proporcional a la probabilidad de encontrar un átomo en un cascarón esférico a una distancia r de un átomo de referencia como se muestra en Fig. 3.2 a, y se define de la siguiente manera:

$$g(r) = \frac{\langle n_i(r, r + \delta r) \rangle}{4\pi r^2 \rho \Delta r} \quad (3.1)$$

donde ρ es la densidad atómica (N/V), y la expresión entre los símbolos $\langle \rangle$ representa el número promedio de átomos en el cascaron esférico, limitado por los radios r y $r + \Delta r$, al rededor de un átomo tomado como centro, ver figura 3.2.

En el caso de un material con estructura cristalina perfecta la función consta de picos verticales de ancho muy fino. La posición de los picos se encuentran ubicados a distancias que corresponden a primeros vecinos, segundos vecinos, etc. del átomo tomado como centro. Para un cristal con estructura FCC y parámetro de red a las primeras distancias se encuentran a $a\sqrt{2}/2, a, a\sqrt{3}/2, \dots$. A medida que aumenta el desorden atómico, ya sea por el incremento de la temperatura o por cualquier otra causa, los picos de $g(r)$ se ensanchan y eventualmente desaparecen en el caso de estructuras amorfas como el líquido, ver la figura 3.2 b). La función de distribución radial $g(r)$ es ampliamente usada para la caracterización de la estructura atómica de los líquidos, amorfos y cristales.

3.3.2. Técnica de análisis de vecinos comunes

Utilizamos la técnica de análisis de pares introducido por Honeycutt y Anderson [J. Dana Honeycutt, 1987], la cual es una herramienta muy útil para el análisis detallado de la configuración de la vecindad de cualquier par de átomos. La configuración local al rededor de un par de átomos es caracterizado mediante el conjunto de 4 números enteros (i j k l). El primer índice igual a 1 indica que dos átomos analizados son vecinos próximos, situados a

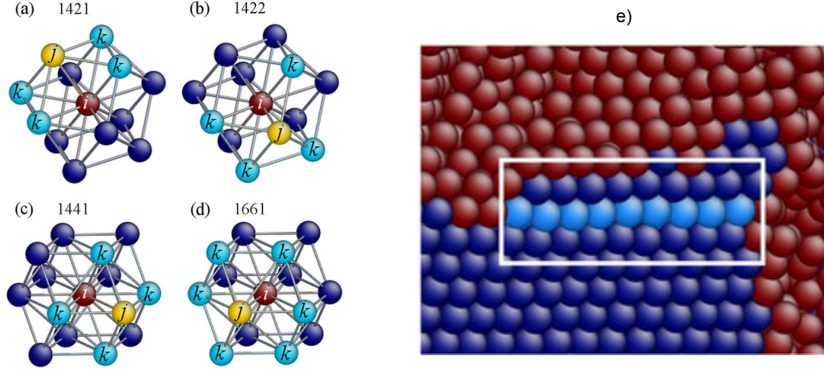


Figura 3.3: (a) Ilustración de la técnica de Honeycutt-Andersen para el análisis en las estructuras FCC, BCC y HCP. a) La simetría o estructura FCC se caracteriza mediante (1421)- el par ij tiene 4 vecinos comunes los cuales forman 2 enlaces; b), c) corresponden a la estructura BCC y HCP, respectivamente. e) átomos coloreados de acuerdo a los valores del CNA.

una distancia menor que la distancia de corte r_c , en caso contrario el primer índice es 2. El segundo índice j es el número de vecinos comunes al par considerado, y el tercer índice representa el número de enlaces entre los vecinos comunes. El cuarto índice se añade para asegurar una correspondencia única entre los números y el diagrama.

Por ejemplo, el conjunto 1551 caracteriza los pares con estructura local similar a la icosaedral, mientras que los pares 1421 y 1422 representan estructuras locales de tipo FCC y HCP respectivamente. Los sistemas icosaedral y FCC con defectos estructurales son caracterizados por los pares 1541 y 1431, respectivamente.

Para las estructuras de empaquetamiento compacto (FCC, HCP) la distancia de corte r_c se asume como la distancia entre la primera y segunda capa, tomado para la estructura FCC como,

$$r_{corte}^{fcc} = \frac{1}{2}(\sqrt{1/2} + 1)a_{fcc} \approx 0,854a_{FCC} \quad (3.2)$$

donde a_{fcc} es el parámetro de red.

3.3.3. Parámetro de centro de simetría PCS

Con la finalidad de estudiar los defectos estructurales en el sistema como la dislocación parcial y fallas de apilamiento, fue usado el parámetro de centro de simetría (PCS) [Cynthia L. Kelchner and Hamilton, 1998], el cual es definido para cada átomo i como,

$$C_i = \sum_{j=1}^S |\vec{R}_j + \vec{R}_{j+6}|^2 \quad (3.3)$$

Donde \vec{R}_j y \vec{R}_{j+6} son vectores opuestos para cada átomo entre los vecinos más cercanos (para la red FCC, el número de vecinos es = 12). Típicamente C_i varía desde cero para los átomos en una red cristalina perfecta y aumenta para cualquier defecto estructural y átomos cercanos a la superficie. En este trabajo, se utiliza la propuesta de [N Amigo, 2014], se ha asumido que a las dislocaciones parciales corresponden $3.7 < C_i < 4.5$, mientras que los valores de $4.5 < C_i < 6.5$ están relacionados con las fallas de apilamiento. Los átomos superficiales se caracterizan con $C_i > 6.5$

Capítulo 4

Resultados y discusión

Este capítulo se enfoca en los resultados obtenidos mediante la simulación atomística con el método de dinámica molecular de las propiedades mecánicas de los nanocables de Au, Ag y Cu. Se analiza el efecto sobre las propiedades mecánicas de factores como el tamaño, morfología, temperatura, tasa de deformación, orientación cristalográfica. Se analiza también los mecanismos de deformación y las transiciones de fase que aparecen como resultado de la deformación.

4.1. Consideraciones previas

A modo de aporte a la validación del uso de los potenciales de interacción usadas para las simulaciones, en la figura 4.1 se muestran los cálculos mediante dinámica molecular de la energía potencial del sistema como función de la distancia interatómica (parámetro de red) para el oro, plata y cobre cristalinos. Como se puede apreciar, el mínimo de la energía, que es una exigencia general de la termodinámica, corresponde $a_{Au} = 0.408$ nm, $a_{Ag} = 0.409$ nm y $a_{Cu} = 0.361$ nm para el oro, plata y cobre, respectivamente. Es decir coinciden con los parámetros de red establecidos para estos elementos a temperatura de 300 K. Cabe mencionar que de las figuras 4.1 que corresponde a temperatura de 300 K, en cuanto a las distancias de equilibrio el oro es el que posee menor energía -3.93 eV/átomo, en comparación con la

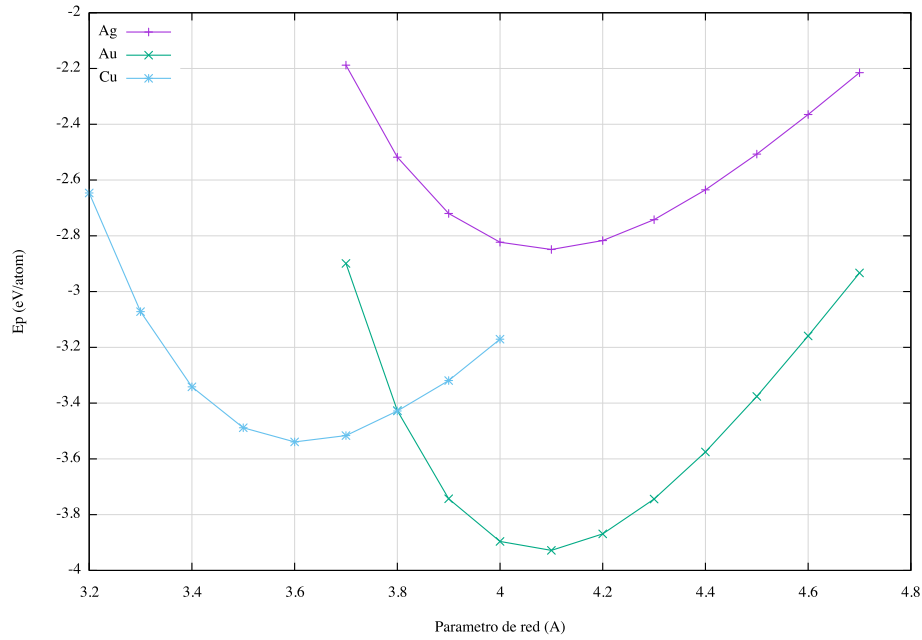


Figura 4.1: Variación de la energía potencial del oro , plata y cobre como función de la distancia interatómica a temperatura 300 K.

energía del cobre -3.35 eV/átomo y -2.83 eV/átomo de la plata.

4.2. Comportamiento general de las propiedades mecánicas de los nanocables

A modo de comparación de la respuesta a tensión externa aplicada a los nanosistemas y el mismo material macroscópico o bulk, en la figura 4.2 se presenta las curvas tensión-deformación típica del cobre bulk y nanocable de cobre. Es de notar que en ambos casos se observa una proporcionalidad entre la tensión aplicada y la deformación, es decir existe una dependencia lineal, hasta cierto valor de la tensión conocida como *límite elástico* y su correspondiente deformación, ϵ_m , donde se cumple la ley de Hooke. Esta es la llamada región elástica, donde si se quita el esfuerzo, el material recupera su tamaño original. El coeficiente de proporcionalidad entre la tensión y la deformación en esta región representa el *Módulo de elasticidad* E o *módulo de*

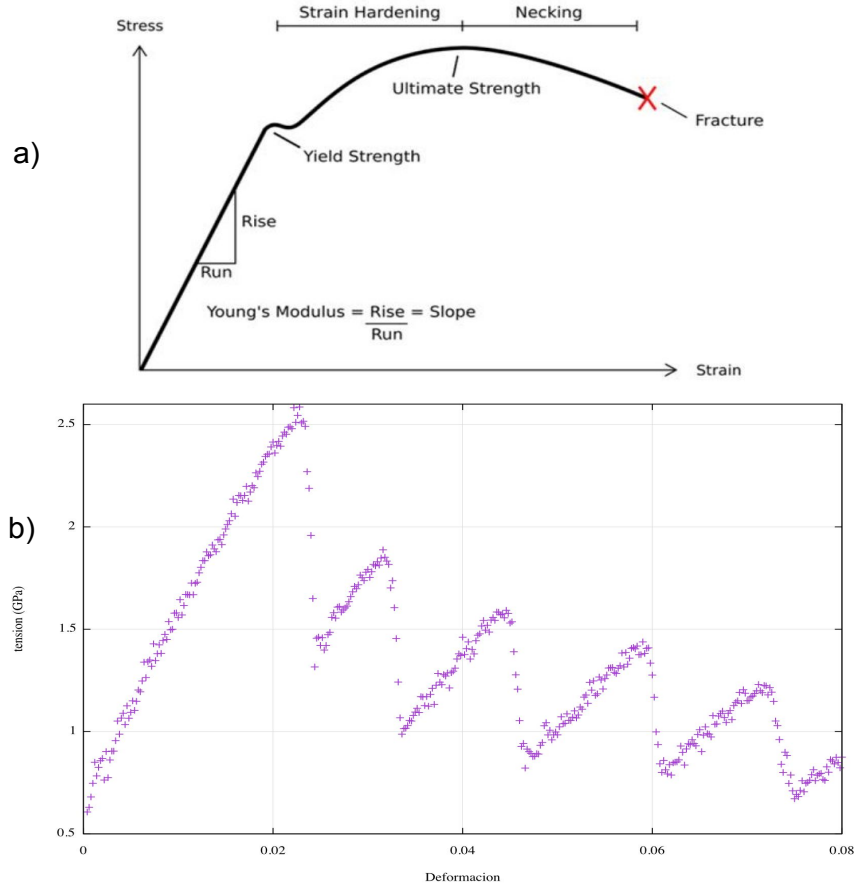


Figura 4.2: Comportamiento general de las propiedades mecánicas de un material bulk a) y de su contraparte a nanoescala del mismo material.

Young, que es una de las principales características mecánicas del material.

Después de esta región se pierde la proporcionalidad, sin embargo se necesita esfuerzo adicional para continuar la deformación. En el caso de los nanosistemas (nanohilos, nanocables, nanorods) [A.G. Sofiah, 2018] se aprecia claramente la *tensión de fractura*, que se denomina a la tensión de tracción máxima (T_m) o *límite de fluencia* que un material puede soportar bajo tensión de torsión antes de que su sección transversal se contraiga de manera significativa. El valor de la deformación ϵ_c que corresponde al *límite de fluencia* se denomina *deformación de fractura*. Luego de la deformación de fractura, la curva tensión - deformación disminuye abruptamente, es decir es

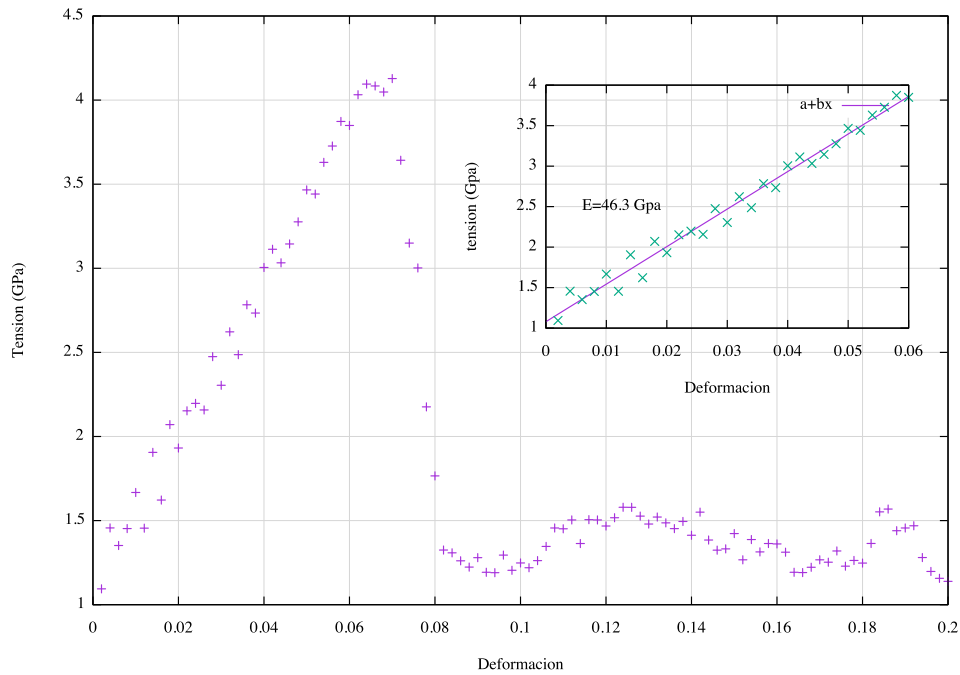


Figura 4.3: Variación de la curva tensión-deformación del nanocable de *Ag* calculadas a temperatura de 100 K. En la gráfica interna se muestra la región elástica ampliada juntamente con la curva de regresión ajustada.

necesario menor tensión para seguir deformando al material. Luego de este punto empieza, estrictamente, la región plástica que se extiende hasta que el material se rompe definitivamente en dos partes. Cabe mencionar que en los nanosistemas metálicos el límite elástico y la tensión máxima prácticamente coinciden.

Una de las principales diferencias en el comportamiento ante el esfuerzo de los nanosistemas y bulk consiste en que en los nanosistemas en la región plástica se observa claramente la dependencia en forma escalonada en la curva tensión - deformación. Como se discutirá mas adelante este comportamiento está relacionado con los diferentes mecanismos de deformación y la existencia de pseudoelasticidad, tambien reportado en otros trabajos [Nath, 2014].

Otra gran diferencia en las propiedades mecánicas de nanosistemas y bulk consiste en que el valor tanto del límite elástico como el Módulo de elasticidad son aproximadamente mayor en un orden de diferencia.

Cabe mencionar que los experimentos numéricos mediante DM, como ocurre con cualquier experimento real, los valores obtenidos de cualquier magnitud se encuentran dispersos en cierto rango pequeño. Un experimento numérico se diferencia de las otras mediciones solo en las condiciones iniciales de las velocidades, que se distribuyen aleatoriamente mediante un número aleatorio de acuerdo a la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzman a una temperatura dada. Cabe mencionar que se observa que en la región elástica la dispersión es pequeña, mientras que en la región plástica se observa mayor dispersión. Esto significa que, por ejemplo, el Módulo de elasticidad no varía significativamente de una corrida a otra. Por lo tanto los valores que se presentan en las gráficas es el resultado de promediación de los experimentos individuales.

4.2.1. Cálculo del Módulo de elasticidad

Como es conocido, una de las principales características mecánicas de los materiales como respuesta a una fuerza externa, es el módulo de elasticidad E , que es una medida de la rigidez y tenacidad del material sólido. El valor del E se determina, en base a los datos obtenidos mediante la simulación con dinámica molecular, como la razón entre la tensión (fuerza por unidad de área) y la deformación en los límites de la región elástica. La deformación ϵ se define como,

$$\epsilon = \frac{l_z - l_{z0}}{l_{z0}}$$

donde l_z y l_{z0} es la longitud del NC en el instante t y su valor inicial, es decir su valor luego del proceso de equilibración, respectivamente. Para determinar la pendiente de la recta los datos se ajustan mediante el método de regresión lineal que permite obtener la ecuación de la recta $a + bx$, obteniendo $E=b$, como se ilustra en la gráfica 4.3.

Otra forma alternativa de calcular el Módulo es mediante la energía potencial $U(r)$

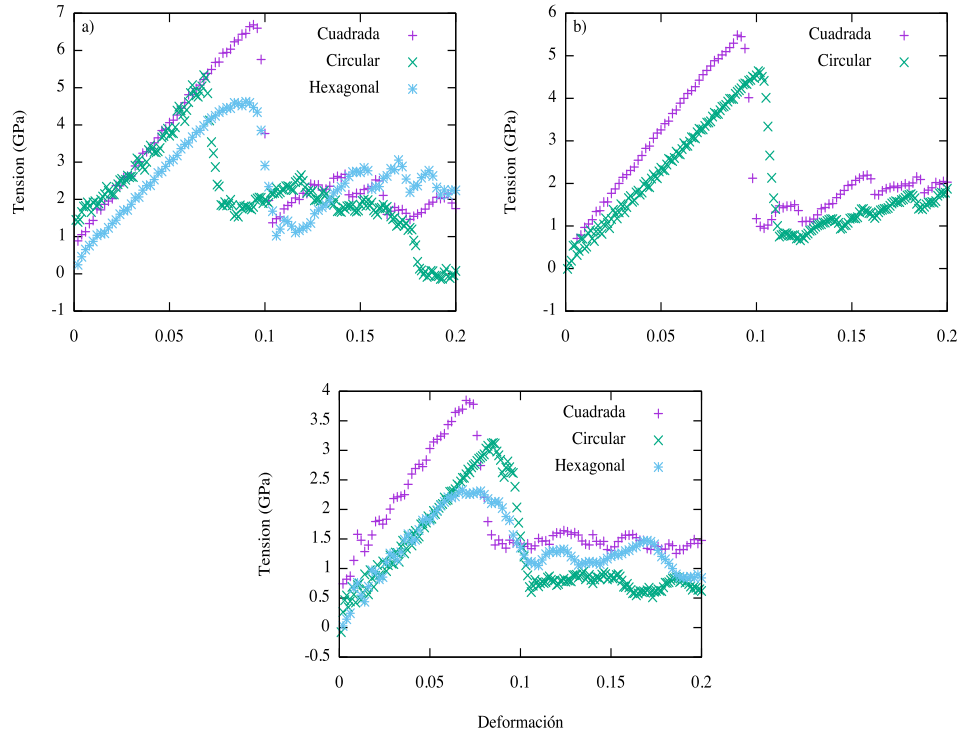


Figura 4.4: Curvas tensión - deformación de los elementos a) - Cu, b) - Ag y c) Au con secciones transversales en forma cuadrada, circular y hexagonal. Las secciones transversales de los NCs tiene las siguientes dimensiones; lado = $6a$ para la cuadrada, radio = $6a$ para la circular y $l = 8a$ para la hexagonal.

4.3. Efecto del tamaño y morfología

Como es característico para los nanosistemas la dependencia de sus propiedades del tamaño y morfología [J. Lao, 2013], es de esperarse que las propiedades mecánicas de los NCs metálicos será influenciado por estos factores.

Las diferentes morfologías de los nanomateriales en general dependen de la estructura cristalina, composición y método de obtención. La modificación de la morfología es una manera de controlar las características funcionales de los nanomateriales. Como se mencionó más arriba se han analizado nanocables de Au, Cu y Ag con forma de paralelepípedo con sección transversal cuadrada, nanocables cilíndricos con sección transversal circular y nanocables en forma de paralelepípedos con sección transversal hexagonal. La longitud

de todos los sistemas estudiados es constante, por lo tanto la diferencia principal está relacionado con la geometría de la sección transversal y morfología de la superficie lateral. A su vez, la morfología de la superficie lateral en gran medida se determina por el eje axial y el sistema de planos cristalográficos. Por esta razón, a los nanocables se representa de la siguiente manera, por ejemplo $\langle 001 \rangle / \{110\}$, al nanocable con orientación del eje axial $\langle 001 \rangle$ con planos laterales de tipo $\{110\}$.

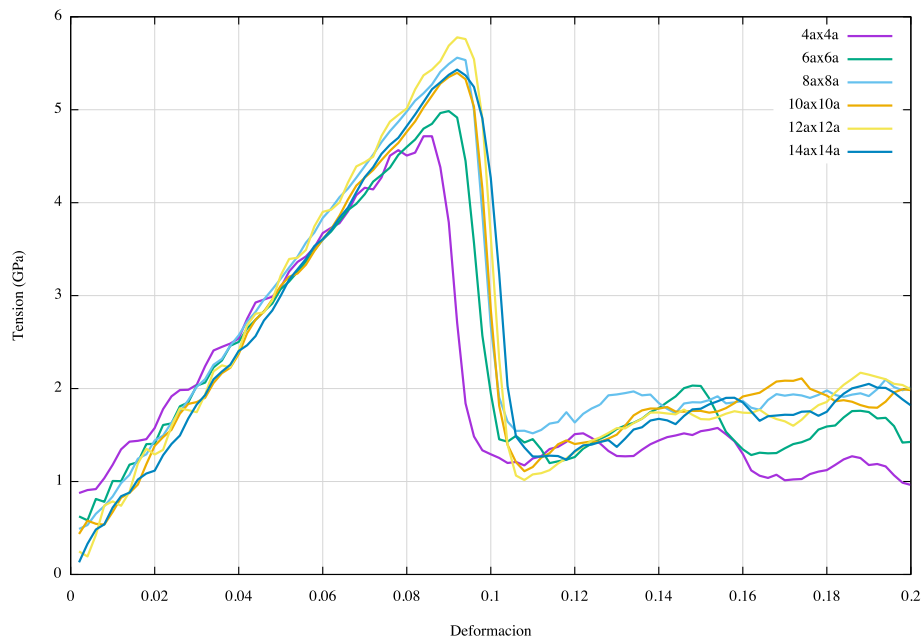


Figura 4.5: Variación de las curvas tensión-deformación de los nanocables de *Ag* de sección cuadrada calculadas a temperatura de 100 K, con velocidad de deformación $1 \times 10^9 s^{-1}$ y la tensión aplicada en dirección [001]. Las diferentes curvas corresponden a diferentes tamaños de la sección transversal.

En las figuras 4.4 se muestran el comportamiento de las curvas tensión versus deformación los cuales fueron obtenidos a iguales condiciones: temperatura 100 K, velocidad de deformación $1 \times 10^9 s^{-1}$ y tensión de tracción aplicada en dirección [001]. Se aprecia en primer lugar que los NCs de Cu, Ag y Au de sección transversal cuadrada presentan mayor tensión de fractura, es decir mayor resistencia a la tracción. Por otro lado, los NCs de sección transversal hexagonal presentan el menor valor de la tensión de fractura, mientras

Tabla 4.1: Valores de la tensión máxima T_m (GPa) y el Módulo de elasticidad E (GPa) de los NCs de Cu y Ag de orientación [001] de sección cuadrada, calculados a temperatura $T = 100$ K y velocidad de deformación $1 \times 10^9 s^{-1}$

Tamaño	Cu		Ag	
	T_m (GPa)	E (GPa)	T_m (GPa)	E (GPa)
4a	5.3	44	1.6	49
6a	8.5	79	2.4	52
8a	5.0	48	3.2	59
10a	7.8	76	4.0	58
12a	7.2	70	4.9	62
14a	7.0	77	5.7	60

que Los NCs de sección transversal circular presentan valores intermedios. En lo que respecta a la deformación de fractura ϵ_c no se observa alguna regularidad en los NCs mencionados; en el caso de Ag y Au de sección circular se observa un ligero incremento, mientras que para el Cu este valor disminuye. Cabe mencionar que en el caso de sección hexagonal la transición de la región elástica a plástica ocurre gradualmente a diferencia de la sección cuadrada.

De las figuras 4.4 se observa una influencia significativa sobre el valor inicial de la tensión $T_m(\epsilon = 0)$ antes de la deformación, es decir luego de la etapa de equilibración. Se observa que para los casos de sección transversal cuadrada y circular la tensión inicial puede tomar valores entre 0 y 1 GPa. Este efecto se ha observado en diferentes trabajos, por ejemplo para los nanocables de cobre [Liang W., 2003, J. Lao, 2013, Zhang, 2014] y está relacionado con la energía y tensión superficial. Cuanto menor es el area de la sección transversal el valor de la tensión inicial aumenta, lo cual está de acuerdo con los datos observados [Park and Zimmerman, 2005]. En el caso de sección transversal hexagonal la tensión inicial es mínima para los tres elemetos analizados.

Como ya se mencionó mas arriba el largo de los NCs es prácticamente constante y en consecuencia el efecto de tamaño considerado en este trabajo es debido a los diferentes valores que caracterizan la sección transversal y el area de las mismas. La figura 4.5 muestra el comportamiento de las tensiones

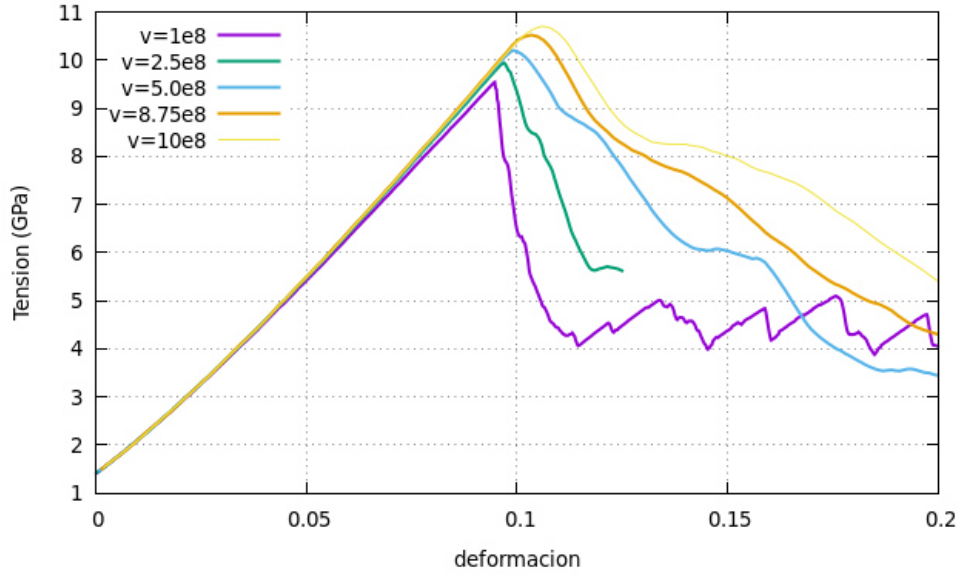


Figura 4.6: Variación de las curvas tensión-deformación de los nanocables de *Cu* de sección cuadrada calculadas a temperatura de 0.1 K, con diferentes velocidades de deformación y la tensión aplicada en dirección [001].

de tracción como función de la deformación de los nanocables de plata [001] de sección transversal cuadrada de diferentes tamaños. En el rango de los tamaños analizados no se observa una clara regularidad del límite de fluencia como del Módulo de elasticidad. En la tabla 4.1 se resume las principales propiedades mecánicas de los NCs de Cu y Ag.

4.4. Efecto de la velocidad de deformación

Estudios previos muestran que las propiedades mecánicas de los NCs de estructura FCC son dependientes de la velocidad de deformación [Zhan, 2013, J. Lao, 2013, Liang W., 2003]. Como la deformación es una magnitud adimensional la velocidad se expresa en unidades t^{-1} . Los valores de la velocidad de deformación accesibles en los cálculos de simulación dependen de los recursos computacionales que se dispone. En la actualidad los valores accesibles de velocidad de deformación se encuentran en el rango de $1 \times 10^7 s^{-1}$ a $10^{12} s^{-1}$. Por ejemplo el cálculo de las propiedades mecánicas de un NC

metálico que consta aproximadamente de 10000 átomos, deformado con velocidad $1 \times 10^8 s^{-1}$, o lo que es equivalente a $0.0001 ps^{-1}$, demora en una PC i7 aproximadamente 5 horas.

En la figura 4.6 se presentan las curvas tensión – deformación de los NCs de cobre cuando la tensión es aplicada en dirección [001] a temperatura de 0 K, deformadas con diferentes velocidades que varían desde $1 \times 10^8 s^{-1}$ hasta $10 \times 10^8 s^{-1}$. En primer lugar se aprecia que el Módulo de Young prácticamente no es sensible a la velocidad de deformación. Para las cuatro velocidades de deformación consideradas el valor del módulo de Young es cerca de 79.3 GPa. En segundo lugar, se nota que a mayor velocidad de deformación aumenta tanto el límite elástico como su respectiva deformación crítica, lo cual es consistente con los datos bibliográficos [Zhan, 2013]. Semejante comportamiento se observa también en los NCs de Au y Ag.

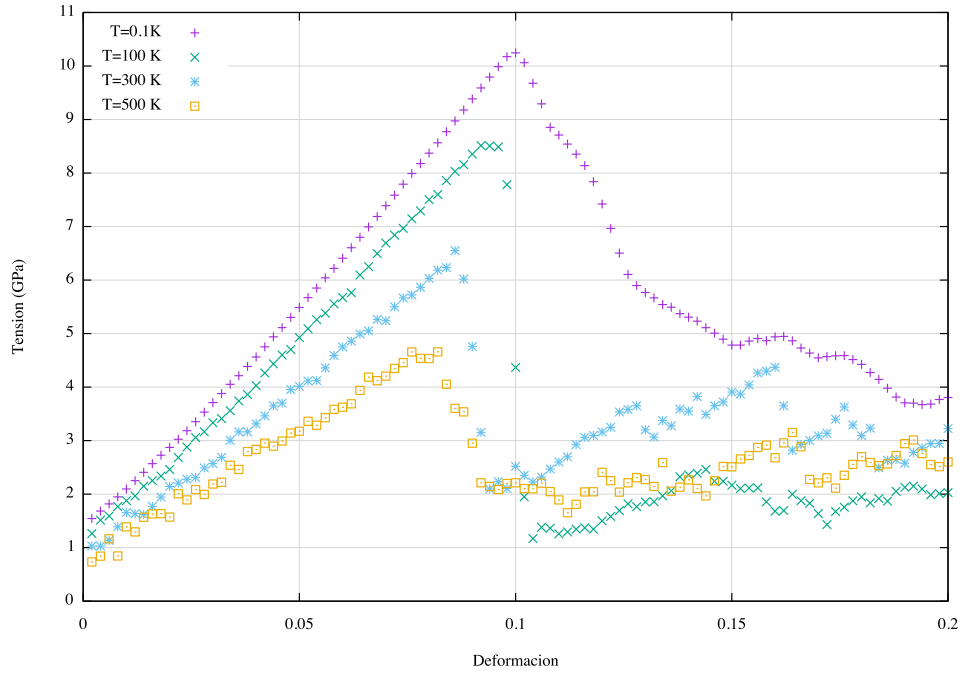


Figura 4.7: Curvas tensión-deformación de los NCs de Cu deformados en dirección [001] correspondientes a diferentes temperaturas.

A la velocidad de deformación superiores a $1 \times 10^{10} s^{-1}$, la transición de la región elástica a la plástica es menos pronunciada y en esta última región

prácticamente ya no se observa la presencia característica de la variación en forma de zigzag, incluso a temperatura de 100 K.; además a estas velocidades de deformación puede producir resultados que no tienen sentido físico [Zhan, 2013]. La velocidad es tan alta que los átomos no alcanzan a reacomodarse. También es de notar que cuanto más rápida y profunda la caída (disminución) de la tensión inmediatamente después del límite de fluencia es menor la deformación de fractura, este caso se observa para la velocidad $1 \times 10^9 s^{-1}$. Cabe recalcar, que tal efecto de la velocidad de deformación sobre las propiedades mecánicas de los nanocables tiene lugar para Cu, Ag y Au independientemente de la temperatura, sección transversal y orientación cristalográfica.

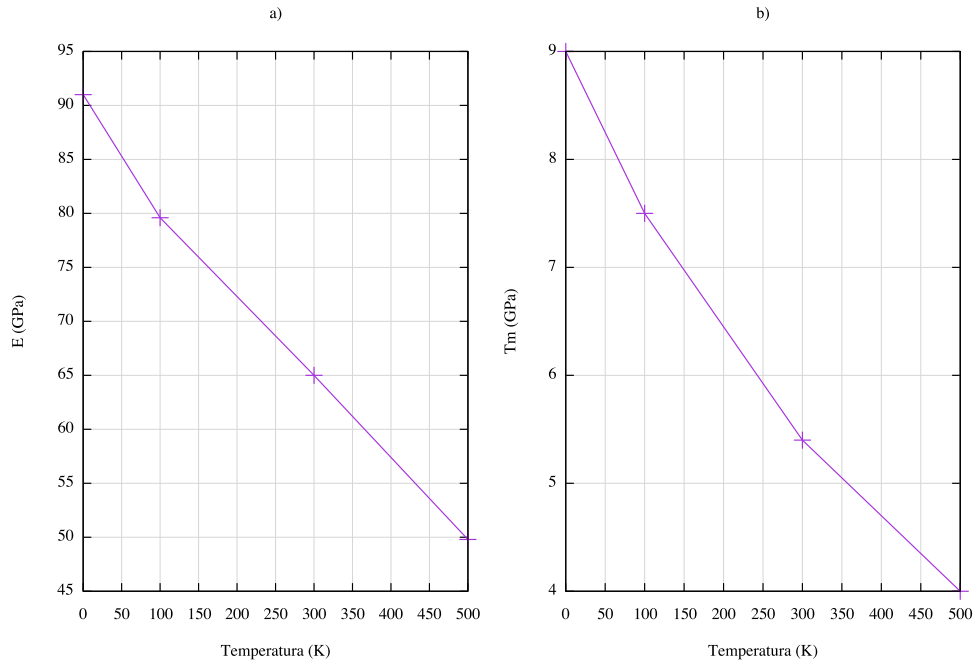


Figura 4.8: NCs de Cu deformados a diferentes temperaturas; a) Variación del Módulo de Young con la temperatura, b) Límite elástico como función de la temperatura.

4.5. Efecto de la temperatura

Como es conocido, la temperatura es uno de los principales factores que determinan las propiedades de los materiales en general y nanomateriales en particular. La figura 4.7 muestra la dependencia de la tensión aplicada a los nanocables de cobre como función de la deformación a diferentes temperaturas desde 0.1 K hasta 500 K. Claramente se observa que con el incremento de la temperatura las principales propiedades mecánicas como el Módulo de Young, el límite de fluencia T_m así como la deformación crítica, disminuyen, lo cual también fue reportado en otros trabajos [Zhan, 2013, J. Lao, 2013]. Con el incremento de la temperatura las oscilaciones de la red cristalina aumentan sustancialmente, generando mayor fluctuación en las curvas tensión-deformación, lo cual se evidencia de la figura 4.7, es decir a bajas temperaturas la curva tensión-deformación es prácticamente lineal, y a temperaturas altas aparece mayor fluctuación. Un aspecto a notar es que a temperaturas diferentes a 0 K, la curva tensión-deformación sufre una caída brusca pasado el límite fluencia y luego varía en forma de diente de sierra, evidenciando la pseudoelasticidad. A temperatura cercana a 0 K la disminución en la curva tensión-deformación luego del límite elástico es más gradual y no se observa la variación de tipo diente de sierra, lo cual probablemente está asociado con la poca movilidad o capacidad de los átomos a reacomodarse bajo la acción de una fuerza externa.

Como se puede apreciar de la figura 4.8, donde se presenta el comportamiento con la temperatura del Módulo de Young así como el límite elástico de los nanocables de cobre, el Módulo de Young disminuye casi en 50 % desde 92 GPa a temperatura 0.1 K, hasta 50 GPa a 500 K. Análogamente el límite de fluencia disminuye desde 9 GPa hasta 4 GPa en el mismo rango de temperatura. Finalmente cabe mencionar, que el efecto mencionado de la temperatura de simulación sobre las propiedades mecánicas de los nanocables de cobre tiene lugar también en los nanocables de plata y oro, independientemente del tamaño y otras características.

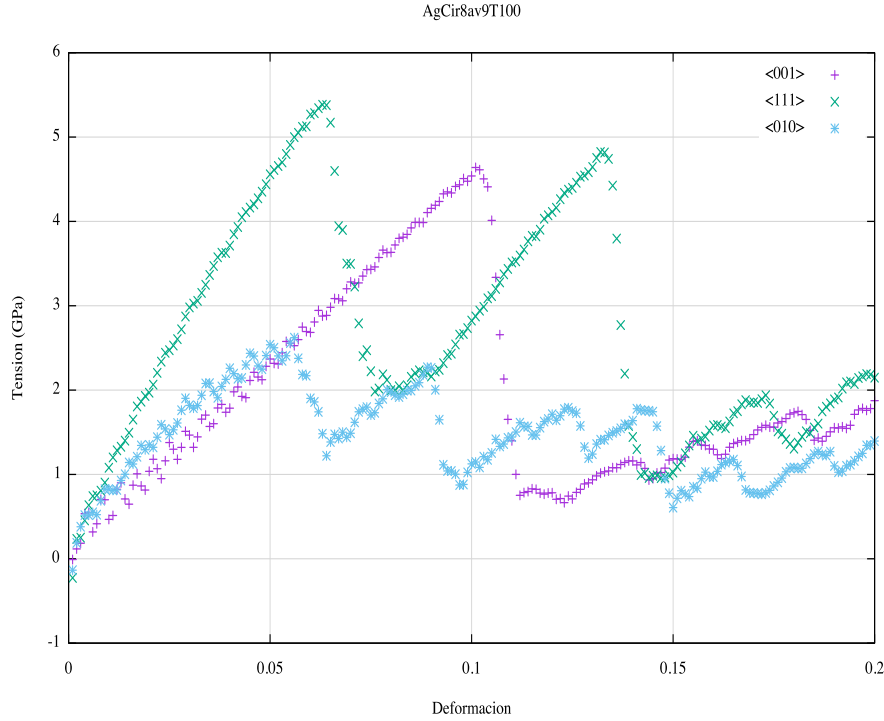


Figura 4.9: Variación de las curvas tensión-deformación de los nanocables de *Ag* de sección circular a temperatura de 100 K, correspondientes a tres diferentes orientaciones del eje axial.

4.6. Efecto de la orientación cristalográfica

En general las propiedades de los cristales (monocristales) son anisotrópicos, es decir dependen de la orientación cristalográfica. Los nanocables analizados en el presente trabajo constan de un solo cristalito y en consecuencia en ellas debe manifestarse la anisotropía de las propiedades mecánicas. La figura 4.9 ilustra el efecto de la orientación cristalográfica del eje axial de los nanocables de plata *Ag8a* cuando la tensión es aplicada paralela a las direcciones $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. De las tres orientaciones, el mayor módulo de elasticidad ($E = 91$ GPa) y límite de fluencia ($T_m = 5.4$ GPa) posee el nanocable orientado en dirección $\langle 111 \rangle$, es decir tiene la mayor resistencia, aunque pierde en deformación crítica ($\epsilon_c = 0.064$), se hace más frágil; además el nanocable con esta orientación presenta una región con pseudoelasticidad bien

definida. El nanocable deformado en dirección $\langle 110 \rangle$ presenta una respuesta comparativamente desfavorable con módulo de elasticidad ($E = 45$ GPa) y límite de fluencia baja $T_m = 2.5$ GPa. El nanocable orientado en dirección $\langle 001 \rangle$ presenta el módulo de elasticidad ($E = 44$ GPa), casi igual que en la dirección $\langle 110 \rangle$, pero con límite de fluencia mayor $T_m = 4.6$ GPa y deformación crítica $\epsilon_c = 0.1$

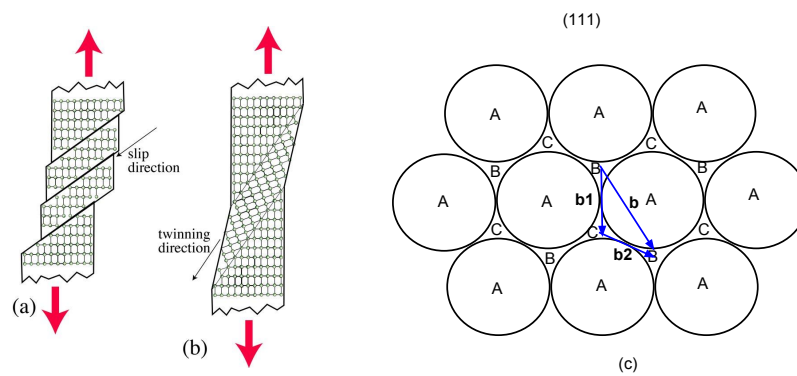


Figura 4.10: Esquema ilustrativo de los mecanismos de deformación y dislocaciones parciales

4.7. Mecanismos de deformación y transformaciones estructurales

En la región elástica la aplicación del esfuerzo o tensión produce el desplazamiento coordinado de todos los átomos en dirección del esfuerzo aplicado, dando como resultado el estiramiento de los enlaces atómicos acumulando energía elástica. Esto significa el incremento del tamaño de celda cristalina en dirección de la tensión aplicada, pero sin perder la simetría o tipo de red cristalina. Si se quita el esfuerzo todas las celdas recuperan su tamaño original.

En cambio, la deformación plástica se produce bajo la acción de esfuerzos de corte (tangenciales), ver figura 4.10, mediante el deslizamiento de las par-

tes individuales del cristal en ciertos planos cristalográficos, llamados *planos de deslizamiento* a lo largo de ciertas direcciones, *dirección de deslizamiento*, los cuales representan el *sistema de deslizamiento*. Se debe tener en cuenta que el vector esfuerzo siempre es posible descomponer en 2 o mas componentes. El mecanismo de este cambio en los cristales ideales (sin defectos) implica el movimiento simultáneo de todos los átomos de una parte de un cristal en relación con otra. En los nanocables de elementos con estructura cristalina de tipo FCC, comunmente el mecanismo de deformación es en los planos de deslizamiento [J. Lao, 2013], ver figure 4.10 (a). En otros elementos la deformación puede ocurrir mediante la formación de los *maclas* ver figura 4.10(b).

Otro factor importante en los mecanismos de deformación es la formación de *dislocaciones parciales*. Las dislocaciones afectan las propiedades mecánicas de los sólidos (elasticidad, plasticidad, resistencia, fricción interna), por lo que su presencia es a menudo decisiva. La figura 4.10(c), donde está representado el plano de fácil deslizamiento (111), permite entender la formación de la dislocación parcial. El desplazamiento de los planos de la capa *B* en dirección del vector \vec{b} , que es el vector de *Burger*, es energéticamente mas costoso, puesto que se tiene que vencer una barrera de potencial mayor, ver figura 4.11.

Resulta que energéticamente es más fácil si primero los planos atómicos se desplacen primero de las posiciones $B \rightarrow C$, formandose una dislocación parcial \vec{b}_1 de longitud $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$, y luego a las posiciones *B*, caracterizados con el vector \vec{b}_2 de longitud $\frac{1}{6}[0\bar{2}1]$, lo cual es equivalente al desplazamiento directo de las posiciones $B \rightarrow B$, obteniéndose el vector de Burger \vec{b} . Por lo tanto se cumple $\vec{b} = \vec{b}_1 + \vec{b}_2$. De aquí, se tiene, por ejemplo, la relación entre las longitudes de los vectores y orientaciones,

$$\frac{1}{2}[0\bar{1}1] = \frac{1}{6}[11\bar{2}] + \frac{1}{6}[0\bar{2}1] \quad (4.1)$$

La formación de las dislocaciones parciales siempre va acompañado con fallas de apilamiento. Por ejemplo en el caso de cristales FCC la secuencia normal de apilamiento de los planos (111) es *ABCABC..* y después de la

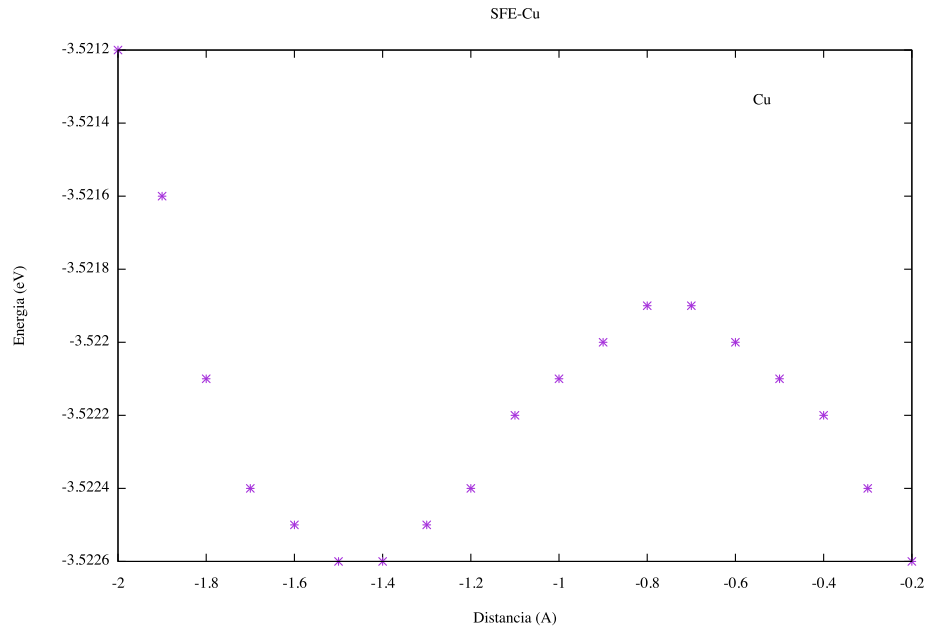


Figura 4.11: Energía de falla de apilamiento en Cu.

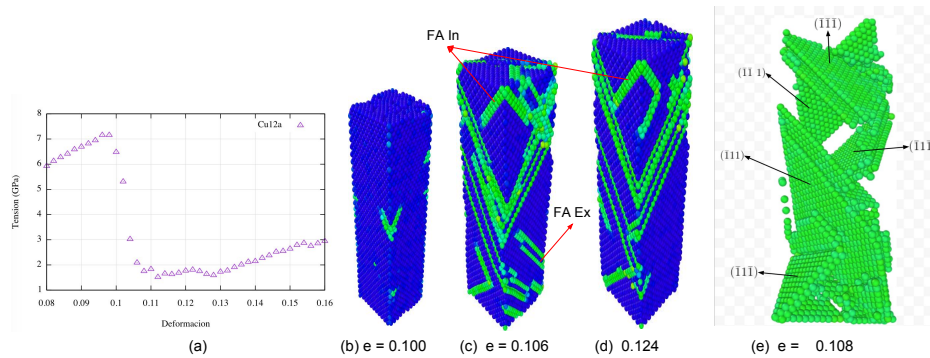


Figura 4.12: Nanocables de Cu12a orientados en $[001]$ a temperatura 100 K: (a) Curva tensión - deformación y (b)-(e) configuraciones atómicas correspondientes a diferentes grados de deformación. Los átomos están coloreados de acuerdo al PCS.

formación de dislocación parcial se convierte en secuencia **ABCBCA**, formándose falla de apilamiento *intrínseca* o también puede obtenerse la secuencia **ABCBAB**... que es una falla de apilamiento *extrínseca*.

La figura 4.12 muestra la respuesta mecánica a la tensión de tracción

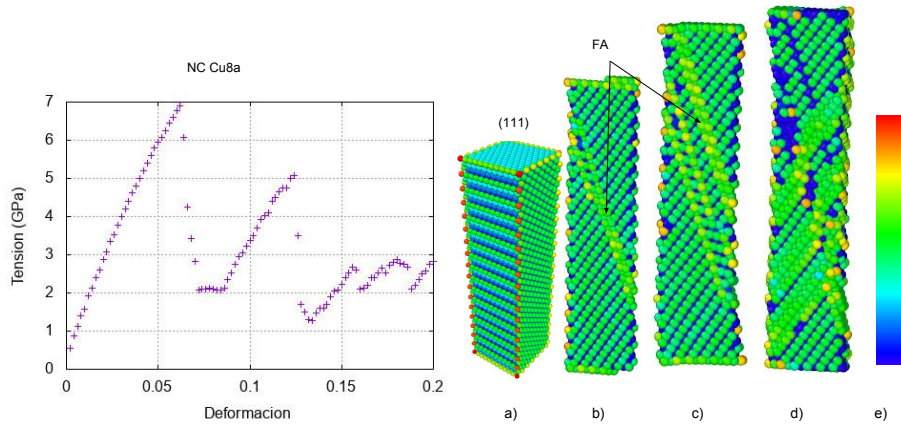


Figura 4.13: Curvas tensión-deformación y sus respectivas configuraciones atómicas durante la deformación de los NCs de Cu en dirección $[111]$ a temperatura de 100 K: a) $\epsilon = 0$, b) $\epsilon = 0.065$, c) $\epsilon = 0.072$, d) $\epsilon = 1.132$, e) código de colores del CSP

aplicada en dirección $[001]$ de los nanocables de cobre a temperatura 100 K. Las configuraciones atómicas instantáneas están coloreadas de acuerdo al valor del parámetro de centro de simetría. Los átomos superficiales, para los cuales el PCS es mayor que 12, no se muestran para facilitar la visualización. Los átomos de color azul son aquellos que tienen la estructura libre de defectos; los átomos verdes representan las fallas de apilamiento. Como se puede apreciar de la figura 4.12(b) cuando la deformación es cerca de 0.100, inmediatamente después de lo que corresponde al límite de fluencia, ver 4.12(a), la deformación plástica se inicia con la emisión de dislocaciones parciales y formación de fallas de apilamiento de las aristas del nanocable. Luego con el incremento de la deformación se aprecia la presencia de fallas de apilamiento tanto intrínsecos como extrínsecos, ver figuras 4.12(c,d).

Esto significa que la deformación plástica en este caso se realiza mediante la formación de planos de deslizamiento; inicialmente ocurre en un plano pero luego se activan más planos cristalográficos, que forman el sistema de planos de deslizamiento. Para los nanocables de orientación $[001]$ este sistema de deslizamiento forman los planos $\{111\}$, los llamados planos de fácil deslizamiento en los cristales FCC, como se puede apreciar de la figura 4.12(e).

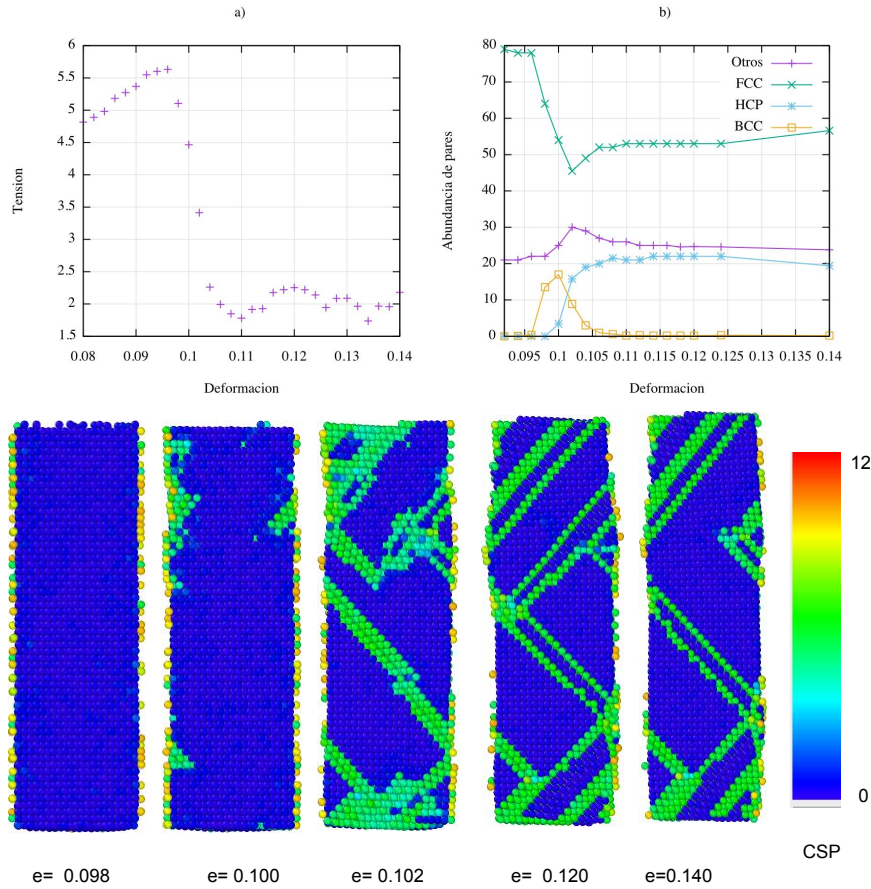


Figura 4.14: Deformación de los NCs de Cu6a a temperatura 100 K. a) Curva tensión - deformación, b) Variación de la abundancia de pares, c) Configuraciones atómicas.

Cabe mencionar que la figura 4.12(e) se visualizan solo los átomos que forman parte de las fallas de apilamiento.

La gráfica 4.13 muestra la evolución de los nanocables de cobre *Cu8a* también de sección cuadrada pero deformada con tensión aplicada en dirección [111] a temperatura de 100 K y con velocidad $1 \times 10^9 s^{-1}$. En este caso la coloración de los átomos es de acuerdo al PCS, ver figura 4.13 e), y se presentan todos los átomos. Igual que en el caso nanocables orientados en dirección [001], en este caso también la deformación plástica se inicia con la emisión de dislocaciones parciales y el mecanismo de planos de deslizamien-

to, que en este caso son pocos. En la región de deformación entre $\epsilon = 0.08$ a $\epsilon = 0.12$, conocida como la región de pseudoelasticidad, no se involucran nuevos planos de deslizamiento si no que todo el sistema sufre una elongación casi elástica.

La figura 4.14, muestra el comportamiento de los nanocables de cobre de sección transversal circular deformados en dirección [001]. Se observa que en este caso también el mecanismo de deformación plástica es por emisión de dislocaciones y formación de planos de deslizamiento $\{111\}$. Como se mencionó en la sección 3.3 la técnica de análisis de pares comunes, permite identificar la presencia de estructuras locales como FCC, HCP, BCC y otros. En la figura 4.14 b) se grafican la variación o abundancia de las estructuras locales, mediante *Otros* se define a la cantidad de átomos que forman estructuras locales diferentes a FCC, HCP y BCC, principalmente son los que se encuentran en la superficie. En primer lugar hay una correlación directa entre la curva tensión-deformación, figura 4.14 a) y la abundancia de pares. En la región elástica casi el 80 % de átomos se encuentran formando estructura FCC y un 20 %, *Otros*, BCC y HCP no están presentes. Al inicio de la zona elástica la cantidad de estructuras FCC disminuye fuertemente hasta 46 % y simultáneamente aumenta la abundancia de las estructuras BCC hasta 19 %. Es decir, ocurre la transformación de fase parcial $\text{FCC} \rightarrow \text{BCC}$. A partir de la deformación cercana a 0.098 la nueva fase BCC se transforma en HCP. A la deformación 1.06 las estructuras BCC desaparecen totalmente, mientras que las FCC y HCP alcanzan cierto valor y se mantienen casi constantes. Cuando FCC alcanza el mínimo valor a deformación 0.102 las estructuras *Otros* alcanzan el valor máximo de 30 %, esto debido a que aumenta la superficie por los planos adicionales que salen a la superficie. La morfología de las fases BCC y HCP son planas y volumétricas dependiendo del grado de deformación. Un comportamiento cualitativamente similar, es decir la formación de diferentes estructuras locales, se observa también en nanocables de plata y oro independientemente del tamaño, temperatura y velocidad de deformación. Es importante recalcar que durante el proceso de deformación plástica apenas se forma un sistema de deslizamiento, las regiones no involucradas por los planos de deslizamiento y fallas de apilamiento, recuperan rápida-

mente su estado normal. Luego, a medida que aumenta la deformación las mencionadas regiones sufren deformación elástica hasta que se activa otros planos de deslizamiento.

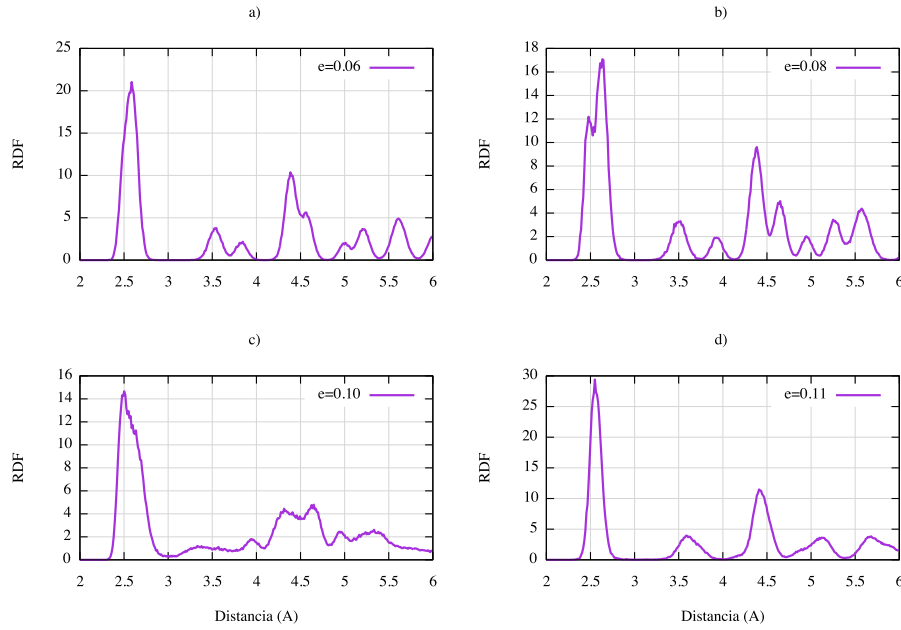


Figura 4.15: Variación de la función de distribución radial durante la deformación de los NCs de Cu correspondientes a diferentes grados de deformación.

Cabe mencionar que los cálculos con DM de las propiedades mecánicas de los nanocables se ha calculado hasta la formación del cuello y posterior rotura de los mismos, sin embargo, como se observa de las gráficas se ha concentrado en el análisis de la respuesta mecánica de los nanocables solo hasta las primeras etapas de la región plástica (deformación $e \leq 0.2$). Los mecanismos y características del proceso de rotura del nanocable son muy interesantes y requieren de un análisis aparte.

Con la finalidad de monitorear las posibles transformaciones estructurales que sufren los NCs durante la deformación se ha calculado las funciones de distribución radial $g(r)$. En la figura 4.15 están representadas las funciones de distribución radial de los nanocables de cobre de sección transversal circular, correspondientes a diferentes grados de deformación. En la figura 4.15 a) la distribución radial es característica de los cristales FCC indicando que

está en la zona elástica, es decir el primer pico relativamente angosto a la distancia de 2.6 Angstroms corresponde a los primeros vecinos o primera esfera de coordinación; los segundos vecinos a la distancia de 3.58 Å es cercana al parámetro de red de las estructuras FCC. A deformación $e = 0.08$, donde empieza el límite fluencia, el primer pico sufre un ligero desdoblamiento que indica el inicio de la reacomodación de los átomos. En la figura 4.15c) el primer pico se ensancha aun mayor y los segundos y vecinos mas lejanos prácticamente desaparecen, lo que significa un alto grado de desorden o formación de defectos durante la caída brusca en la curva tensión-deformación. A deformaciones mayores que 0.11, ver figura 4.15 d), la estructura cristalina característico a FCC se recupera.

Capítulo 5

Conclusiones y trabajos futuros

5.1. Conclusiones

Mediante la simulación atomística con el método de dinámica molecular se ha estudiado el efecto del tamaño, velocidad de deformación, temperatura y orientación sobre las propiedades mecánicas de los nanocables de cobre, plata y oro. Los experimentos numéricos atomísticos o simulaciones son de gran ayuda en la comprensión de la respuesta mecánica y el comportamiento de los NCs bajo diferentes condiciones, comprender los mecanismos de deformación en detalle a nivel atómico, que son difíciles y costosos de estudiar experimentalmente.

En cuanto al efecto de la morfología, la orientación del eje de deformación conjuntamente con la forma de la sección transversal definen las respuestas mecánicas. Los nanocables de sección transversal cuadrada, seguida de la sección circular son las que mejores propiedades mecánicas presentan.

El Módulo de elasticidad de los tres elementos analizados no es afectado significativamente por la velocidad de deformación menores que $1 \times 10^9 s^{-1}$. Sin embargo, a mayor velocidad de deformación aumenta tanto el límite elástico como su respectiva deformación crítica.

El incremento de la temperatura produce la pérdida de las principales características mecánicas de los NCs de los 3 elementos analizados. El Módulo de elasticidad disminuye en 50 % con el aumento de la temperatura de 0 K

hasta 500 K.

Se ha observado que los NCs presentan mayor tenacidad y simultáneamente mayor fragilidad cuando la tensión de tracción es aplicada paralela al eje del NC en dirección $\langle 111 \rangle$, seguidas de las orientadas en $\langle 001 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$.

Mediante el análisis con el parámetro del centro de simetría, técnica de análisis de pares comunes y la energía potencial, el número de dislocaciones y fallas de apilamiento se ha estudiado los mecanismos de deformación. La deformación plástica siempre se inicia con la emisión de dislocaciones de la superficie, propagación de las mismas hacia el interior de los NCs, formación de fallas de apilamiento. Durante la deformación plástica se forman diferentes sistemas de deslizamiento, principalmente en la combinación del sistema de planos $\{111\}$.

Finalmente la deformación induce en los NCs transformaciones estructurales locales. Como regla en las primeras etapas una parte de la fase FCC se transforma en BCC y luego la fase BCC en HCP.

5.2. Recomendaciones y trabajos futuros

Se podría ampliar la investigación de:

- Una comparación de los mecanismos de rendimiento y los comportamientos entre los nanocables para el estudio del fenómeno de pseudoelasticidad en la región plástica de los tres materiales.
- Un estudio más profundo de cómo los nanocables de sección circular al no tener superficies de cristal bien definidas influyen en las propiedades mecánicas de los nanocables.
- Estudios similares podrían ser realizados en nanocables bimetálicos aleados, analizar los casos ordenados y desordenados.
- La introducción de vacíos o defectos podría producir resultados diferentes que conducen a una comprensión más profunda de la mecánica de deformación.

Bibliografia

- [A.G. Sofiah, 2018] A.G. Sofiah, M. Samykano, K. K. R. M. N. L. (2018). Metallic nanowires: Mechanical properties – theory and experiment. *Applied Materials Today*, 11:320–337.
- [Akbarzadeh and Abbaspour, 2016a] Akbarzadeh, H. and Abbaspour, M. (2016a). Investigation of melting and freezing of ag–au alloy nanoclusters supported on carbon nanotube using molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Liquids*, 216:671 – 682.
- [Akbarzadeh and Abbaspour, 2016b] Akbarzadeh, H. and Abbaspour, M. (2016b). Investigation of size dependence of the properties of cu nanoclusters using molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Liquids*, 219:158 – 164.
- [Albe et al., 2013] Albe, K., Ritter, Y., and Şopu, D. (2013). Enhancing the plasticity of metallic glasses: Shear band formation, nanocomposites and nanoglasses investigated by molecular dynamics simulations. *Mechanics of Materials*, 67:94 – 103. Nanostructured Materials.
- [Alder and Wainwright, 1959] Alder, B. and Wainwright, T. (1959). Studies in molecular dynamics. i. general method. *J Comp Phys*, pages 459–466.
- [Alonso, 2005] Alonso, J. A. (2005). Structure and properties of atomic nanoclusters. Master’s thesis.
- [A.M Leach, 2007] A.M Leach, M. McDowell, K. G. (2007). Deformation of top-down and bottom-up silver nanowires. *Advanced functional materials*, 17(1):2006.

- [Bierman M., 2009] Bierman M., J. S. (2009). Potential applications of hierarchical branch nanowires in solar energy conversion. *Energy Environmental Science*, 2(10):1050–1059.
- [Brault and Neyts, 2015] Brault, P. and Neyts, E. C. (2015). Molecular dynamics simulations of supported metal nanocatalyst formation by plasma sputtering. *Catalysis Today*, 256, Part 1:3 – 12. Plasmas for enhanced catalytic processes (ISPCEM 2014).
- [Cao and Ma, 2008] Cao, A. and Ma, E. (2008). Sample shape and temperature strongly influence the yield strength of metallic nanopillars. *Acta Mater*, 56:4816.
- [Comini E., 2010] Comini E., S. G. (2010). Metal oxide nanowires as chemical sensors. *Materials Today*, 13(7):36–44.
- [Cui et al., 2016] Cui, L., Feng, Y., Tang, J., Tan, P., and Zhang, X. (2016). Heat conduction in coaxial nanocables of au nanowire core and carbon nanotube shell: A molecular dynamics simulation. *International Journal of Thermal Sciences*, 99:64 – 70.
- [Cui and Lieber, 2001] Cui, Y., W. Q. P. H. and Lieber, C. (2001). Nanowire nanosensors for selective detection of biological and chemical species. 293(5533):1289.
- [Cynthia L. Kelchner and Hamilton, 1998] Cynthia L. Kelchner, S. J. P. and Hamilton, J. C. (1998). Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation. *Phys. Rev. B* 58, 11085, 58:11085.
- [Da Silva, 2004] Da Silva, E., N. F. d. S. A. F. A. (2004). Theoretical study of the formation, evolution, and breaking of gold nanowires. *Physical Review B*, 69(11):115411.
- [Daw and Baskes, 1984] Daw, M. S. and Baskes, M. I. (1984). Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29:6443–6453.

- [Ekinci, 2005] Ekinci, K., . R. M. (2005). Nano-electro mechanical systems. *Review of scientific instruments*, 76:061101.
- [Erik C. Dreaden, 2012] Erik C. Dreaden, Alaaldin M. Alkilany, X. H. C. J. M. M. A. E.-S. (2012). The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.*, 41:2740–2779.
- [Garnett E., 2011] Garnett E., Brongersma M., C. Y. (2011). Nanowire solar cells. *Annual Review of materials research*, 41:269–295.
- [Goswami et al., 2016] Goswami, S., Pant, H., Biswal, J., Samantray, J., Sharma, V., and Dash, A. (2016). Synthesis, characterization and application of au-198 nanoparticles as radiotracer for industrial applications. *Applied Radiation and Isotopes*, 111:18 – 25.
- [Her et al., 2015] Her, S., Jaffray, D. A., and Allen, C. (2015). Gold nanoparticles for applications in cancer radiotherapy: Mechanisms and recent advancements. *Advanced Drug Delivery Reviews*, pages–.
- [Hu et al., 2014] Hu, C., Bai, M., Lv, J., Liu, H., and Li, X. (2014). Molecular dynamics investigation of the effect of copper nanoparticle on the solid contact between friction surfaces. *Applied Surface Science*, 321:302 – 309.
- [Huang and Bartell, 2012] Huang, J. and Bartell, L. S. (2012). Molecular dynamics simulations of solid state recrystallization i: Observation of grain growth in annealed iron nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 185:238 – 244.
- [Hubenthal, 2016] Hubenthal, F. (2016). Noble metal nanoparticles: Synthesis and optical properties. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, pages–. Elsevier. Current as of 28 October 2015.
- [Husain A., 2003] Husain A., Hone J., P. H. W. H. X. D. T. B. (2003). Nanowire based on very high frequency electromechanical resonator. *Applied Physics Letters*, 83(6):1240 – 1242.

- [I. Lobato, 2009] I. Lobato, J Rojas, C. L. J. T. (2009). Atomic and electronic structure transformations of silver nanoparticles under rapid cooling conditions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(5):055301.
- [J. Dana Honeycutt, 1987] J. Dana Honeycutt, H. C. A. (1987). Molecular dynamics study of melting and freezing of small lennard-jones clusters. *J. Chem. Phys.*, 91(19):4950–4963.
- [J. Diao, 2004] J. Diao, Ken Gall, M. L. D. (2004). Atomistic simulation of the structure and elastic properties of gold nanowires. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52(9):1935–1962.
- [J. Lao, 2013] J. Lao, M. Naghdi, D. P. N. G. (2013). Molecular dynamics simulation of fcc metallic nanowires: A review. *JOM: The journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 65(2):175–184.
- [J. Santhoshkumar, 2017] J. Santhoshkumar, S. Rajeshkumar, S. V. (2017). Phyto-assisted synthesis, characterization and applications of gold nanoparticles - review. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 11:46–57.
- [Ji, 2007] Ji, C. (2007). *SURFACE EFFECTS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF FCC METAL NANOWIRES*. PhD thesis, Faculty of the Graduate School of Vanderbilt University.
- [J.Wang, 2008] J.Wang (2008). Bar code nanowires. *Journal of Materials Chemistry*, 18(34):4017–4020.
- [Khan et al., 2013] Khan, M. S., Vishakante, G. D., and H, S. (2013). Gold nanoparticles: A paradigm shift in biomedical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 199–200:44 – 58.
- [Lee, 2012] Lee, J. G. (2012). *Computational Materials Science*. CRC Press.
- [Liang W., 2003] Liang W., Z. M. (2003). Effects of size and speed of deformation in the tensile deformation of cu nanowires. *Nanotechnology*, 2:452–455.

- [Mittal and Lin, 2015] Mittal, J. and Lin, K.-L. (2015). Exothermic low temperature sintering of cu nanoparticles. *Materials Characterization*, 109:19 – 24.
- [N Amigo, 2014] N Amigo, G Gutiérrez, M. I. (2014). Atomistic simulation of single crystal copper nanowires under tensile stress: Influence of silver impurities in the emission of dislocations. *Computational Materials Science*, 86:76–82.
- [Nath, 2014] Nath, S. D. (2014). Elastic, elastic–plastic properties of ag, cu and ni nanowires by the bending test using molecular dynamics simulations. *Computational Materials Science*, 87(4):138–144.
- [Noboru Takeuchi, 2014] Noboru Takeuchi, J. G. (2014). *Una introducción general a la Nanociencia y Nanotecnología*, chapter 2, pages 1–17. NANODYF, Alberto Aguilera, 25 1a planta 28015 - MADRID - Espana.
- [Nose, 1984] Nose, S. (1984). A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2).
- [P. Rubio Pereda, 2016] P. Rubio Pereda, N. T. (2016). *Una mirada al nanomundo con simulaciones computacionales de materiales, nanoestructuras y virus*. Universidad Nacional Autónoma de Mexico, Centro de Nanociencias y Nnanotecnología.
- [Park and Zimmerman, 2005] Park, H. and Zimmerman, J. (2005). Modeling inelasticity and failure in gold nanowires. *Phys. Rev.*, 72:054106.
- [Plimpton, 1995] Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19.
- [Prakash et al., 2015] Prakash, J., Pivin, J., and Swart, H. (2015). Noble metal nanoparticles embedding into polymeric materials: From fundamentals to applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 226:187 – 202.

- [Quester et al., 2013] Quester, K., Avalos-Borja, M., and Castro-Longoria, E. (2013). Biosynthesis and microscopic study of metallic nanoparticles. *Micron*, 54–55:1 – 27.
- [Rahman, 1964] Rahman, A. (1964). Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical Review A*, 136:405–411.
- [Rapaport, 1995] Rapaport, D. (1995). *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press.
- [Reverter, 2013] Reverter, J. (2013). Presente y perspectivas futuras del desarrollo de la nanotecnología. nano ciencia y tecnologia. *Nano Ciencia y Tecnologia*, 1(1):4.
- [S. M. Foiles and Daw, 1986] S. M. Foiles, M. I. B. and Daw, M. S. (1986). Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys. *Physical Review B*, 33(12):7983 – 7991.
- [Sanderson et al., 2014] Sanderson, P., Delgado-Saborit, J. M., and Harrison, R. M. (2014). A review of chemical and physical characterisation of atmospheric metallic nanoparticles. *Atmospheric Environment*, 94:353 – 365.
- [Serena, 2010] Serena, P. A. (2010). *La nanotecnología*. CSIC, Madrid - España.
- [Sharma et al., 2015] Sharma, D., Kanchi, S., and Bisetty, K. (2015). Biogenic synthesis of nanoparticles: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, pages–.
- [S.J.A. Koh and Cheng, 2005] S.J.A. Koh, H.P. Lee, C. L. and Cheng, Q. (2005). Molecular dynamics simulation of a solid platinum nanowire under uniaxial tensile strain temperature and strain – rate effects. *Physical Review*, 11(1):055414–085414.
- [S.J.A.Koh and Lee, 2006] S.J.A.Koh and Lee, H. (2006). Molecular dynamics simulation of size and strain rate depend mechanical response of fcc metallic nanowires. *nanotechnology*, 17(14):3451–3467.

- [Tiwari et al., 2015] Tiwari, P., Bawage, S., and Singh, S. (2015). 13 - gold nanoparticles and their applications in photomedicine, diagnosis and therapy. In Hamblin, M. R., , and Avci, P., editors, *Applications of Nanoscience in Photomedicine*, pages 249 – 266. Chandos Publishing, Oxford.
- [Voter and Chen, 1987] Voter, A. F. and Chen, S. P. (1987). Accurate interatomic potentials for ni, al, and ni3al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 82:175.
- [Williams, 2000] Williams, A. A. (2000). Nanotechnology research directions: vision for nanotechnology in the next decade. *IWGN*.
- [Yang Lu, 2011] Yang Lu, Jun Song, J. Y. J. L. (2011). Fracture of sub-20nm ultrathin gold nanowires. *Advanced Functional Materials*, 21(20).
- [Yin Yao, 2016] Yin Yao, S. C. (2016). Surface effect in the bending of nanowires. 100:12–21.
- [Zhan, 2013] Zhan, H. (2013). *Numerical characterization of the mechanical properties of metals nanowires*. PhD thesis, Queensland University of Technology.
- [Zhang et al., 2016] Zhang, C., Hu, Z., and Deng, B. (2016). Silver nanoparticles in aquatic environments: Physiochemical behavior and antimicrobial mechanisms. *Water Research*, 88:403 – 427.
- [Zhang, 2014] Zhang, S. (2014). Microstructure- and surface orientation-dependent mechanical behaviors of ag nanowires under bending. *Computational Materials Science*, 95:53–62.

Apéndice A

Ejemplo de script LAMMPS

```
# Deformacion por tension de nanocable de Cu
# paralelo a la direccion 001
# adecuado por Justo Rojas el 05 de junio del 2014

clear
variable simname index 10_10_30
units metal
dimension 3
boundary s s p
atom_style atomic
atom_modify map array
# ##### define variables #####
variable T equal 100.0
variable pd equal 0.5 # pocentaje de deformacion
variable myseed equal 12345
variable atomrate equal 2500
variable time_step equal 0.002
variable time_eq equal 20000 # time step for equilibration
variable tdamp equal "v_time_step*100"
variable pdamp equal "v_time_step*1000"
variable R equal 0.001 # erate here 1/ps
```

```
variable time_run equal "(v_pd/v_R)/v_time_step"
variable latparam equal 3.615
variable nx equal 10
variable ny equal 10
variable nz equal 30
log ${simname}.log
timestep ${time_step}

#####---create atoms #####
lattice          fcc ${latparam}
region           box block 0 ${nx} 0 ${ny} 0 ${nz}
create_box       1 box
lattice fcc ${latparam} orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0 0 1
create_atoms     1 box
neighbor 0.5 bin
neigh_modify     every 5 delay 0 check yes

###----- Potencial de interacción -----#####
pair_style       eam
pair_coeff       * * /usr/local/share/lammps/potentials/Cu_u6.eam

####   Output setings #####
thermo_style custom step temp pe ke lz pzz
thermo 1000
compute csym all centro/atom 12
compute myPE all pe/atom
compute myKE all ke/atom
dump 1 all custom 1000 dump.* id type x y z c_myPE c_csym
shell mkdir relax
shell cd relax

#####Minimization #####
minimize 1.0e-10 1.0e-10 10000 100000
```

```
velocity all create ${T} ${myseed}
fix 1 all nvt temp ${T} ${T} 0.005 drag 0.2
run ${time_eq}

##### saving initial length #####
variable tmp equal "lz"
variable L0 equal ${tmp}
print "Initial Length, L0: ${L0}"
variable strain equal "v_srate/1e12"
shell cd ..
shell mkdir deform
shell cd deform

#### run with loading #####
reset_timestep 0
unfix 1
undump 1
fix 1 all nve
velocity all create ${T} ${myseed}
fix 2 all temp/rescale 1 ${T} ${T} 0.005 1.0
fix 3 all deform 10 z erate ${R}
variable strain equal "(lz - v_L0)/v_L0"
variable p1 equal "v_strain"
variable p2 equal "-pxx/10000"
variable p3 equal "-pyy/10000"
variable p4 equal "-pzz/10000"
variable p5 equal "lx"
variable p6 equal "ly"
variable p7 equal "lz"
variable p8 equal "temp"
variable p9 equal "pe"
variable p10 equal "ke"
variable p11 equal "-pxy/10000"
```

```

variable p12 equal "-pyz/10000"
variable p13 equal "-pxz/10000"
variable paso equal "step"
variable fm equal "(v_p2+v_p3+v_p4)/3" ##### Hydrostatic stress
variable fv equal "sqrt((v_p2-v_p3)^2+(v_p3-v_p4)^2+(v_p4-v_p2)^2 &&
+6*(v_p11^2+v_p12^2+v_p13^2)/2)" ##### Von Mises Stress
variable t equal "v_fm/v_fv"
variable fd equal (((v_p2-v_fm)*(v_p3-v_fm)*(v_p4-v_fm))-&&
v_p11^2*(v_p4-v_fm)-v_p12^2*(v_p3-v_fm)-v_p13^2*(v_p2-v_fm)+&&
2*v_p11*v_p12*v_p13)#### Deviatoric Von Mises stress
dump 1 all custom 500 defo.* id type x y z c_myPE c_csym
fix def_print all print 1000 "${paso} ${p1} ${p2} ${p3} ${p4} ${p5} &&
${p6} ${p7} ${p8} ${p9} ${p10} ${p11} ${p12} ${p13} ${fm} &&
${fv} ${t} ${fd}" file data.${T}K.txt screen no
run ${time_run}

```